

Wasserstoffdotierte WO_3 -Filme

Elektrische Transporteigenschaften - Metall-Isolator-Übergang

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr.rer.nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von

Ulf Trittthart

aus Wolfsburg

Wasserstoffdotierte WO_3 -Filme

Elektrische Transporteigenschaften - Metall-Isolator-Übergang

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr.rer.nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von

Ulf Trittthart

aus Wolfsburg

1. Referent: Prof. Dr. W. Gey
2. Referent: Prof. Dr. J. Litterst
eingereicht am: 19.11.1998
mündliche Prüfung (Disputation) am: 12.03.1999

1999
(Druckjahr)

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor dieser Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

U. Tritthart, A. Gavriljuk and W. Gey, *Weak localization and electron-electron interaction in amorphous H_xWO_3 bronzes*. Czech. J. Phys. **46**, 2495 (1996).

U. Tritthart und W. Gey, *Schwache Lokalisierung und Elektron-Elektron Wechselwirkung in amorphen H_xMoO_3 -Filmen*. HMFA Bericht (1996).

U. Tritthart, A. Gavriljuk und W. Gey, *Schwache Lokalisierung und Elektron-Elektron Wechselwirkung in amorphen H_xWO_3 -Filmen*. HMFA Bericht (1994).

U. Tritthart, B. Steffen, U. Krause und W. Gey, *Magnetowiderstand von H_xWO_3 -Filmen*. HMFA Bericht (1988).

Tagungsbeiträge

U. Tritthart, A. Gavriljuk and W. Gey, *Weak localization and electron-electron interaction in amorphous H_xWO_3 bronzes*. (Poster) XXI Internat. Conference on Low Temperature Physics - LT21, Prague (1996).

U. Tritthart, A.I. Gavriljuk, K. Kappe und W. Gey, *Quantenkorrekturen zur elektrischen Leitfähigkeit an $a-H_xWO_3$ und $a-D_xWO_3$ -Filmen in der Nähe des Metall-Isolator Überganges*. (Poster) Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg (1996).

U. Tritthart, A.I. Gavriljuk und W. Gey, *Magnetowiderstand an H_xWO_3 -Filmen nahe dem Metall-Isolator-Übergang*, (Poster) Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin (1995).

Zusätzlich zu den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden optische Untersuchungen durchgeführt, die in den folgenden Arbeiten publiziert wurden:

Publikationen

U. Tritthart, A. Gavriluk and W. Gey, *Low temperature photochromism in quasi-amorphous MoO_3 -Films*. Sol. State Commun. **105**, 653-657 (1998)

U. Tritthart, W. Gey and A. Gavriluk, *Nature of the Optical Absorption Band in Amorphous H_xWO_3 -Films* Abstracts of International Meeting on Electrochromics-3, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London (1998).

U. Tritthart, W. Gey and A. Gavriluk, *Low Temperature Coloration of WO_3 and MoO_3 Thin Films.*, (Abstract) 5th Euroconference on Solid State Ionics, Benalmadena Costa del Sol, Andalusia, Spain (1998).

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	13
2. Theorie	17
2.1 Klassische Leitfähigkeit	18
2.1.1 Metalle	18
2.1.2 Isolatoren	19
2.2 Der Metall-Isolator-Übergang	20
2.2.1 Mott-Übergang	21
2.2.2 Anderson-Übergang und Mobilitätskante	24
2.2.3 Skalentheorie und minimale Leitfähigkeit	26
2.2.4 Minimale Leitfähigkeit	29
2.2.5 Mott-Anderson Übergang	31
2.3 Quantenkorrekturen zur elektrischen Leitfähigkeit	32
2.3.1 Schwache Lokalisierung	32
2.3.2 Elektron-Elektron-Wechselwirkung	46
2.4 Hopping-Verhalten	56
2.4.1 Magnetowiderstand	62

3. Materialeigenschaften	69
3.1 Kristallines Wolframtrioxid	69
3.2 Wolframtrioxid-Filme	71
3.2.1 Struktur	72
3.2.2 Optische Eigenschaften	75
3.2.3 Elektrische Eigenschaften	79
3.3 Chromogene Effekte	82
3.3.1 Elektrochromer Effekt	82
3.3.2 Photochromer Effekt	84
4. Experimentelle Details	89
4.1 Probenherstellung	89
4.2 Die photochrome Wasserstoffbeladung	91
4.3 Versuchsaufbau	92
4.3.1 Probengeometrie und Probenträger	92
4.3.2 Temperaturregelung	95
4.3.3 Meßgeräte und Meßwertaufnahme	98
4.4 Meßablauf	101
5. Messergebnisse und Diskussion	103
5.1 Voruntersuchungen	104
5.1.1 Probenhomogenität	104
5.1.2 Untersuchung der Langzeitstabilität	104
5.1.3 Untersuchung der Probendimensionalität	106

5.1.4	Einfluß des Dotierungsatoms auf den Leitungsprozeß	107
5.2	Resistive Messungen an quasiamorphen H_xWO_3 -Filmen	110
5.3	Hopping-Verhalten	117
5.3.1	Magnetowiderstand	123
5.4	Magnetowiderstand von Proben nahe dem MIT	134
5.5	Quantenkorrekturen zur elektrischen Leitfähigkeit	138
5.5.1	Diskussion	145
6.	Zusammenfassung und Ausblicke	159
 Anhang		 163
A.	Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen	165
Literaturverzeichnis		181
Abbildungsverzeichnis		187
Tabellenverzeichnis		189

1. EINLEITUNG

Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit von Festkörpern sind seit vielen Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschungen [1]. Anfang dieses Jahrhunderts gelang es Drude [2], eine theoretische Beschreibung für Metalle zu entwickeln, die bis heute die Festkörperphysik beeinflußt. Mit der Entwicklung der Quantenmechanik wurde jedoch seine Vorstellung von freien Elektronen, die sich im Festkörper wie Billiardkugeln verhalten, modifiziert. Der Welle-Teilchen-Dualismus führte schließlich auf das Bloch'sche Theorem, welches die Kristallsymmetrie mit der Elektronenwellenfunktion in Verbindung bringt. Aufgrund der Symmetrie können die Elektronen nur noch bestimmte Zustände besetzen, die sogenannten Bänder, die durch verbotene Bereiche getrennt sind. Ein Material, bei dem alle Bänder entweder vollständig gefüllt oder leer sind, ist ein Isolator. Bei einem Metall ist dagegen mindestens ein Band nur teilweise besetzt, so daß diese freien Elektronen die metallischen Eigenschaften bestimmen [1].

Durch geschickt gewählte äußere Einflüsse kann oft ein Isolator in ein Metall bzw. ein Metall in einen Isolator überführt werden. Das Dotieren von Halbleitern, wie z.B. die Phosphordotierung von Silizium, ist sicherlich die bekannteste und verbreitetste Methode, um einen Metall-Isolator-Übergang (MIT) herbeizuführen. Crandall und Faughnan [3] zeigten, daß in dreidimensionalen Wolframtrioxid-Filmen (WO_3) durch die Injektion von Wasserstoff (H_xWO_3) ein Übergang vom Isolator zum Metall stattfindet. Da der Wasserstoff im Film relativ frei beweglich ist, kann die Dotierungskonzentration x jederzeit nahezu beliebig verändert werden. Im Gegensatz dazu muß bei den dotierten Halbleitern für jeden Dotierungsschritt eine neue Probe hergestellt werden, da eine nachträgliche Änderung der Konzentration nicht möglich

ist. Die einzelnen Proben weisen i. allg. kleine Unterschiede auf, die dann zu einer Beeinflussung des MIT führen [4].

Die von Crandall und Faughnan verwendete Dotierungsmethode für das WO_3 besitzt jedoch den Nachteil, daß für die H-Injektion eine gut leitende Schicht unter dem WO_3 -Film benötigt wird. In dieser Konfiguration sind also resistive Messungen am H_xWO_3 nur schwer möglich. Der in dieser Arbeit zur H-Dotierung verwendete photochrome Prozeß [5] benötigt dagegen diese Schicht nicht. Eine UV-Bestrahlung in einer Atmosphäre aus bestimmten organischen Molekülen, z.B. Methanol, ermöglicht es, den H-Gehalt der Probe zu erhöhen. Dieser Belichtungsprozeß kann jederzeit unterbrochen werden, um ihn zu einem späteren Zeitpunkt fortzusetzen, wodurch die Untersuchung des MIT an nur *einer* Probe mit verschiedenen H-Konzentrationen möglich ist.

Neben der Erhöhung der H-Konzentration x existiert auch die Möglichkeit, den Wasserstoffgehalt im Film zu verringern, indem die Probe mit Sauerstoff in Kontakt gebracht wird. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß diese beiden Prozesse des Be- und Entladens zueinander reversible sind. Die Filmeigenschaften werden also nur durch den H-Gehalt bestimmt.

Obwohl es sich bei dem H_xWO_3 um ein Material mit interessanten Eigenschaften zur Untersuchung des MIT handelt, existieren in der Literatur nur wenige Angaben über den elektrischen Leitungsmechanismus. Lediglich auf der quasi-isolierenden Seite, der Ausdruck quasi-isolierend wird hier verwendet, da bei $T \neq 0\text{K}$ der spezifische Widerstand immer einen endlichen Wert aufweist, wurde von verschiedenen Autoren [3, 6] die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes untersucht. Die experimentellen Ergebnisse werden durch ein sogenanntes Variable-Range-Hopping (VRH) nach Mott [7] beschrieben, welches auch an vielen dotierten Halbleitern beobachtet wird [8, 9, 10]. Durch die Dotierung entstehen zusätzliche lokalisierte Zustände in der Nähe der Fermikante, zwischen denen die Elektronen unter Zuhilfenahme von Phononen hüpfen können.

Die in dieser Arbeit an den photochrom dotierten WO_3 -Filmen durchgeführten resistiven Untersuchungen zeigen ebenfalls auf der isolierenden Seite ein Mott-VRH. Im Verlauf dieser Arbeit hat es sich aber herausgestellt, daß bei tiefen Temperaturen Abweichungen vom Mott-VRH zu beobachten sind, die auf den Einfluß einer Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen beruhen. Diese Wechselwirkung führt zu einer Quasi-Lücke in der Zustandsdichte um die Fermienergie, wodurch sich eine modifizierte Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ergibt, wie sie von Efros und Shklovskii [8] berechnet wurde.

Unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes verringert sich die räumliche Ausdehnung der Störstellenzustände. Die Hopping-Wahrscheinlichkeit nimmt ab und damit steigt der Widerstand an [8]. Dieser klassische positive Magnetowiderstand im Hopping-Fall ist für viele verschiedene Materialien experimentell nachgewiesen worden [8, 9, 10] und wurde auch in dieser Arbeit am H_xWO_3 beobachtet. Neben diesem positiven Beitrag wurde jedoch i. allg. auch ein negativer Anteil zum Magnetowiderstand nachgewiesen. Die Ursache für dieses Verhalten ist trotz einer in den letzten Jahren intensiv geführten Diskussion bisher noch nicht vollständig geklärt [9]. Es wird jedoch mittlerweile angenommen, daß die Überlagerung von verschiedenen möglichen Wegen für den Übergang zwischen zwei Störniveaus einen Interferenzeffekt hervorruft, der die theoretische Beschreibung für dieses Phänomen liefert [11, 12, 13]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß dieses Interferenzmodell auch die am H_xWO_3 gewonnen Ergebnisse sehr gut wiedergibt.

Wie schon erwähnt, existierten bisher in der Literatur über den Leitungsmechanismus des metallischen H_xWO_3 keine Aussagen. Die an den photochrom dotierten H_xWO_3 -Filmen durchgeführten Untersuchungen zeigen jedoch, daß die Quantenkorrekturen zur elektrischen Leitfähigkeit (QC) die erhaltenen Ergebnisse sehr gut beschreiben.

Die Korrekturbeiträge entstehen durch die häufigen Stöße der Elektronen in stark gestörten Metallen, wodurch die Elektronenbewegung verändert wird [14, 15, 16, 17,

18]. Die daraus resultierende diffuse Ausbreitung der Elektronen führt zu Interferenzeffekten der Partialwellen eines Elektrons, Schwache Lokalisierung (WL), und zu einer Veränderung in der Zustandsdichte nahe der Fermienergie, Elektron-Elektron-Wechselwirkung (EEW). Experimente, die an amorphen Metallegierungen durchgeführt wurden, zeigen, daß eine nahezu hundertprozentige Übereinstimmung zwischen den Theorien der QC und den experimentellen Daten möglich ist [19, 20, 21].

Für das H_xWO_3 war es möglich, mit Hilfe der QC den Einfluß der EEW auf den MIT zu untersuchen. Von besonderem Interesse war dabei die Entwicklung des Wechselwirkungs-Parameters \tilde{F} , der alle Wechselwirkungen der Elektronen beinhaltet. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit liefern einen Wert von $\tilde{F} \approx 0$ am MIT, der mit den Theorievorstellungen im Rahmen eines Thomas-Fermi-Modells übereinstimmt [22].

Im Kapitel 2 dieser Arbeit werden die theoretischen Grundlagen für die resistiven Eigenschaften des H_xWO_3 besprochen. Neben einer kurzen Diskussion des Metall-Isolator-Überganges werden die Quantenkorrekturen zur elektrischen Leitfähigkeit dargestellt. Bei der Behandlung der Hopping Leitfähigkeit wird besonders auf den negativen Beitrag zum Magnetowiderstand eingegangen. Das Kapitel 3 beinhaltet einige ausgewählte Materialeigenschaften für das WO_3 und beschreibt die Vorgänge, die bei der photochromen Wasserstoffdotierung von Bedeutung sind. Die experimentellen Details werden schließlich in Kapitel 4 angesprochen. Im Kapitel 5 werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert, wobei speziell im Kap. 5.1 auf die durchgeführten Voruntersuchungen im Hinblick auf Probendimensionalität und -homogenität eingegangen wird. Die erhaltenen Resultate für die Hopping-Leitfähigkeit, insbesondere der Bohrsche Radius, sind im Kap. 5.3 dargestellt. Im Kap. 5.5 wurden die auf der metallischen Seite mittels der QC gewonnenen Ergebnisse präsentiert. Das Kapitel 6 stellt schließlich eine Zusammenfassung der Arbeit dar, indem auch weiterführende Fragen diskutiert werden, die eine Grundlage für zukünftige Arbeiten sein könnten.

2. THEORIE

Die elektrischen Eigenschaften kondensierter Materie sind trotz jahrzehntelanger Forschung immer noch nicht vollständig verstanden. Dieses gilt besonders für den Metall-Isolator-Übergang (MIT). Für die beiden Grenzfälle, den metallischen Leiter, der durch die freien Elektronen gekennzeichnet ist, und den Isolator mit seinen lokalisierten Elektronen, existieren theoretische Modelle, die die bisherigen experimentellen Ergebnisse gut wiedergeben [23]. Störungstheoretische Ergänzungen dieser Modelle, wie z.B. die Quantenkorrekturen zur elektrischen Leitfähigkeit, erweitern den Anwendungsbereich dieser Theorien. Für das Übergangsgebiet, den MIT, existiert aber bisher keine ausreichende theoretische Beschreibung.

Im folgenden wird zuerst ein kurzer Überblick über die klassische Leitfähigkeit von Metallen und Isolatoren gegeben. Anschließend werden einige ausgewählte Aspekte des MIT diskutiert¹, um dann auf die in dieser Arbeit verwendeten Theorien über die Quantenkorrekturen zur elektrischen Leitfähigkeit und die auf der quasi-isolierenden Seite vorkommende Hopping-Leitfähigkeit einzugehen.

¹ Für eine weiterführende Betrachtung des MIT wird auf die zahlreichen Publikationen verwiesen z.B. [4, 24, 25].

2.1 Klassische Leitfähigkeit

2.1.1 Metalle

In einem perfekten kristallinen Metall sind die Elektronenwellenfunktionen nach dem Blochschen Theorem über den ganzen Festkörper ausgedehnt [1, 23]. Der Stromtransport bei $T = 0\text{K}$ in einem solchen idealen Metall wäre verlustfrei und der spezifische Widerstand ergäbe sich zu Null. Reale Metalle besitzen jedoch immer Störungen, wie z.B. Schottky- oder Frenkeldefekte, Korngrenzen oder Fremdphasen, an denen die Elektronen gestreut werden, was zu einem endlichen spezifischen Widerstand führt. Streuungen der Elektronen finden aber auch an den thermischen Anregungen der Metallionen, den Gitterschwingungen, statt. Der spezifische Widerstand eines realen Metalls kann im Rahmen der Boltzmannschen Transporttheorie bestimmt werden. Die Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen läßt sich dann durch die folgende Gleichung beschreiben [14]:

$$\rho(T) = \rho(0) + cT^s \quad (2.1)$$

mit dem Restwiderstand $\rho(0)$ aufgrund von Störungen, einer Konstanten c größer als Null und einer weiteren Konstanten s , deren Wert durch den dominierenden Streuprozess bestimmt wird. Für z.B. eine dominierende Elektron-Elektron Streuung ergibt sich $s = 2$.

Der Temperaturkoeffizient $d\rho/dT$ des spezifischen Widerstandes ist für normale Metalle positiv. Die Ursache dafür ist die Zunahme der thermischen Anregungen der Metallionen mit steigender Temperatur, die zu einer verstärkten Streuung der Elektronen führt. In Experimenten werden jedoch auch negative Temperaturkoeffizienten beobachtet, bei denen der spezifische Widerstand mit abnehmender Temperatur ansteigt. Eine Erklärung dafür liefert z.B. der Kondo-Effekt, der aber die Existenz von wenigen magnetischen Ionen in einem ansonsten unmagnetischen Metall

voraussetzt [26]. Ein negativer Temperaturkoeffizient, zumindest bei tiefen Temperaturen, wird jedoch bei allen stark gestörten Metallen beobachtet, auch wenn keine magnetischen Ionen enthalten sind. Aufgrund von experimentellen Ergebnissen an verschiedenen Legierungen wurde von Mooij [27] ein Zusammenhang zwischen dem spezifischen Widerstand und dem Auftreten eines negativen Temperaturkoeffizienten hergestellt. Danach existiert ein kritischer spezifischer Widerstand $\rho_{krit.} \approx 100 \mu\Omega\text{cm}$, so daß für alle Legierungen, die einen spezifischen Widerstand $\rho > \rho_{krit.}$ besitzen, ein negativer Temperaturkoeffizient zu beobachten ist. Diese experimentellen Ergebnisse können mit Hilfe der QC erklärt werden (Kap. 2.3).

Magnetowiderstand

Der Einfluß eines Magnetfeldes auf den spezifischen Widerstand bei normalen Metallen wird durch die Kohler-Relation beschrieben. Dieser Effekt wird auch als klassischer Magnetowiderstand bezeichnet [23, 28]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho}(B) = f\left(\frac{B}{\rho}\right) \quad (2.2)$$

mit einer universellen Funktion f . Die Kohler-Relation liefert eine Abnahme des Magnetowiderstandes $\Delta\rho/\rho(B)$ bei einem festen Magnetfeld mit zunehmendem spezifischen Widerstand, die auch für schwach gestörte Metalle beobachtet wird [28]. Für stark gestörte Metalle wird jedoch eine Zunahme des Magnetowiderstandes mit zunehmendem spezifischem Widerstand experimentell gefunden (siehe z.B. [14]). Dieses mit dem klassischen Magnetowiderstand nicht erklärbare Verhalten kann ebenfalls im Rahmen der Theorien der QC erklärt werden (Kap. 2.3).

2.1.2 Isolatoren

In einem Isolator trennt eine Energielücke von der Größenordnung einiger eV das vollbesetzte Valenz- von dem leeren Leitungsband [1]. Der Leitungstransport ge-

schiebt deshalb ausschließlich über thermisch angeregte Elektronen, was zu einem Arrhenius-Gesetz für die spezifische Leitfähigkeit führt (Gl. 3.2). Durch das Dotieren dieser Isolatoren, wie z.B. von Silizium mit Phosphor, entstehen lokalisierte Zustände innerhalb der Energielücke, die eine gewisse räumliche Ausdehnung besitzen. Diese neuen Niveaus können thermisch angeregt werden, wobei die Anregungsenergie kleiner als die Energielücke ist, so daß diese Zustände den Leitungstransport bei tiefen Temperaturen bestimmen. Auf die Transporteigenschaften, die durch den Übergang der Elektronen zwischen den Dotierungsniveaus entstehen, wird in Kap. 2.4 explizit eingegangen.

2.2 Der Metall-Isolator-Übergang

Die Überführung eines Festkörpers aus dem isolierenden in den metallischen Zustand und umgekehrt geschieht durch die Variation thermodynamischer Parameter, wie z.B. Temperatur, Druck, äußeres Magnetfeld, Zusammensetzung und Ordnung der Probe. Im allgemeinen ist stets eine Kombination aus verschiedenen Variablen für den Übergang verantwortlich. So verändert z.B. eine Phosphor-Dotierung von Silizium nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Ordnung der Probe. Trotz dieser vielen verschiedenen Möglichkeiten für das Erreichen des MIT, beruhen alle Effekte, die in der Nähe des MIT beobachtet werden, auf der Veränderung der Elektronenwellenfunktionen beim Übergang vom Metall zum Isolator. Die im Metall räumlich ausgedehnten Zustände werden in lokalisierte überführt. Dies bedeutet, daß die Einhüllende der Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$, als gestrichelte Linie in Abb. 2.1b eingezeichnet, im quasi-isolierenden Bereich exponentiell mit der Lokalisierungslänge ξ abfällt (Abb. 2.1):

$$|\psi(\vec{r})| \sim \exp\left(-\frac{|\vec{r} - \vec{r}_0|}{\xi}\right) \quad (2.3)$$

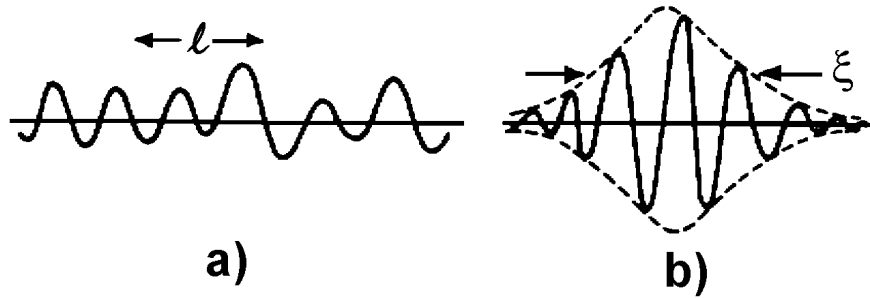


Abb. 2.1: Wellenfunktion eines ausgedehnten Zustandes (a) mit der mittleren freien Weglänge l und (b) eines lokalisierten Zustandes mit der Lokalisierungslänge ξ nach [14].

Normalleitende Metalle besitzen bei $T = 0\text{K}$ eine endliche spezifische Leitfähigkeit σ ungleich Null, während für Isolatoren $\sigma(T = 0) = 0$ gilt. Dieses Kriterium erlaubt es, zwischen einem Metall und einem Isolator zu unterscheiden. In Experimenten ist diese Definition jedoch nur eingeschränkt anwendbar, da zunächst eine geeignete Extrapolation für $T \rightarrow 0\text{K}$ gefunden werden muß (Abb. 2.7).

2.2.1 Mott-Übergang

Von Mott wurde ein einfaches aber sehr erfolgreiches Modell eingeführt, das es ermöglicht, Aussagen über den MIT zu treffen [29]. Mott ging von einer gewissen Anzahl von Einelektronen-Zentren aus, die in einem Wirtsgitter gleichmäßig verteilt sind (Abb. 2.2). Wird Silizium mit Phosphor dotiert, so entstehen solche Zustände, da das P ein Elektron mehr als das Si besitzt. Dieses zusätzliche Elektron läßt sich analog zum Bohrschen Modell des Wasserstoffatoms beschreiben mit einem Bohrschen Radius a_B :

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{m^*e^2} \quad (2.4)$$

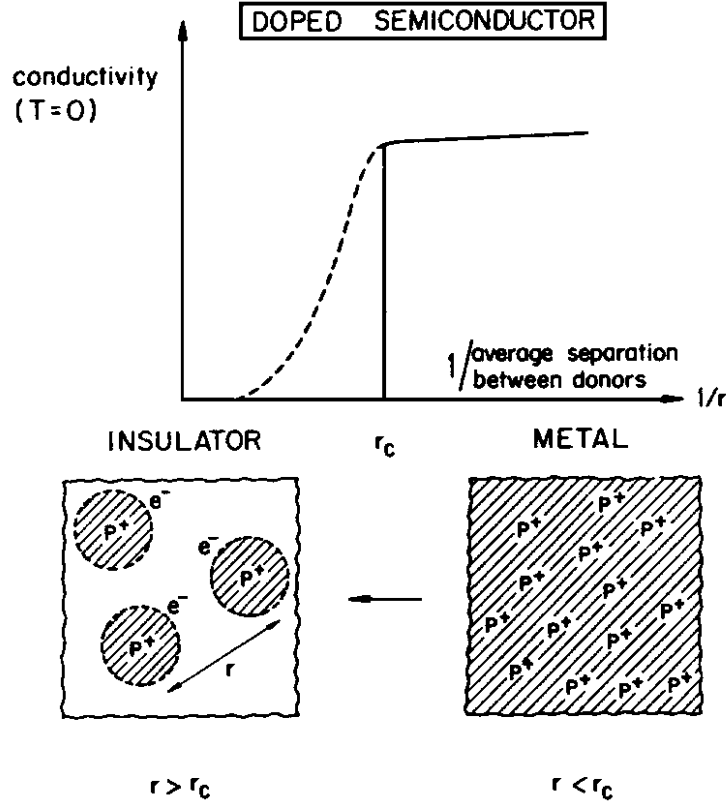


Abb. 2.2: MIT nach Mott am Beispiel des SiP. Abhängig vom Abstand r der Dotierungsatome existieren gebundene Zustände (Isolator) oder ausgedehnte Zustände (Metall). Der MIT findet bei der kritischen Konzentration n_c statt nach [4].

mit der effektiven Elektronenmasse m^* und der materialabhängigen Dielektrizitätskonstante ϵ_r . Aufgrund der vom Vakuumwert abweichenden Dielektrizitätskonstanten des Siliziums ergibt sich z.B. der Bohrsche Radius in SiP zu $a_B(\text{Si}) \approx 3\text{nm}$ [30].

Ist die P-Konzentration klein, d.h. der räumliche Abstand r der Phosphoratom ist größer als ein kritischer Abstand r_c (Abb. 2.2), so liegen räumlich getrennte lokalisierte Zustände vor. Bei großen Konzentrationen ($r < r_c$) überlappen sich die Einelektronen-Wellenfunktionen der äußeren Elektronen und es bilden sich ausgedehnte Zustände, die das Kennzeichen eines Metalles sind. Es existiert also eine sog-

nannte kritische Donator-Konzentration n_c , so daß für Dotierungs-Konzentrationen n größer als die kritische Konzentration ($n > n_c$) ein Metall vorliegt und bei kleineren Dotierungs-Konzentrationen ($n < n_c$) ein Isolator. Der Wert der kritischen Donatoren-Konzentration n_c wird durch den Bohrschen Radius a_B bestimmt [29]:

$$n_c^{1/3} a_B = \text{const} \approx 0,26 \quad (2.5)$$

In der Literatur finden sich weitere Werte für die Konstante, die je nach gewähltem Berechnungsmodell z.B. 0,2, 0,25, 0,27, 0,4 bzw. 0,5 betragen [23, 25, 33]. Der in

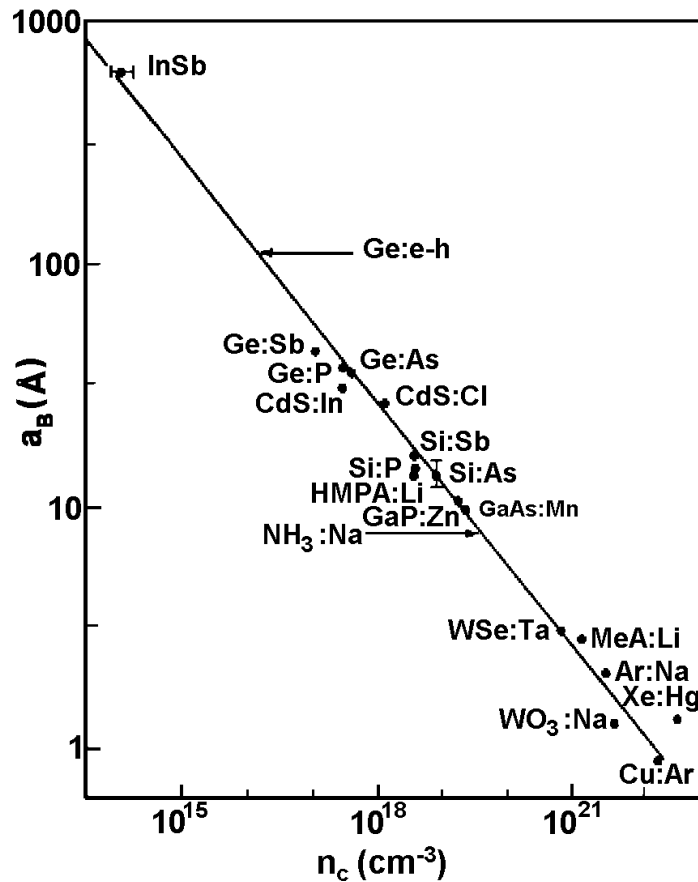


Abb. 2.3: Doppellogarithmische Auftragung von a_B über n_c für verschiedene Materialien zusammen mit der Theoriekurve nach Gl. 2.5 (nach [31] und erweitert von [32]).

Gl. 2.5 angegebene Wert von 0,26 gibt also nur die Größenordnung für die Konstante wieder und ist nicht als exakter Wert zu verstehen. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen Ergebnissen und der Gl. 2.5 ist aber trotzdem sehr gut (Abb. 2.3). Die Gl. 2.5 stellt deshalb eine gute Näherung zur Abschätzung des Bohrschen Radius dar, wenn nur die kritische Konzentration bekannt ist, bzw. umgekehrt.

2.2.2 Anderson-Übergang und Mobilitätskante

Ein anderer Ansatz für den MIT stammt von P.W. Anderson [35], der die Änderungen der elektrischen Eigenschaften eines Festkörpers bei Einführung von Unordnung untersuchte. Daß die Abweichung von der idealen Kristallstruktur einen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit besitzt, ist z.B. an der Zunahme des Restwiderstandes ($\rho(T \rightarrow 0)$) mit zunehmender Unordnung zu erkennen - Matthiessensche Regel [23, 36].

Anderson betrachtete das Kronig-Penney Modell [36] wie es in Abb. 2.4 a) dargestellt

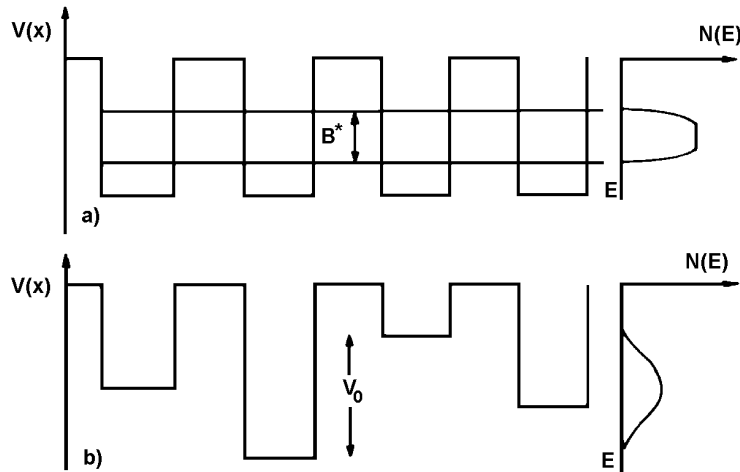


Abb. 2.4: Von Anderson betrachtetes Kronig-Penney Modell mit der resultierenden Zustandsdichte $N(E)$, a) ohne Unordnung, B^* : Bandbreite, b) Einführung einer Unordnung durch statistische Variation der Potentialtopftiefe um $\pm V_0/2$ ([34]).

ist. Aufgrund der Periodizität gilt das Blochsche Theorem und es bilden sich Bänder, in denen die Elektronen erlaubte Zustände besitzen. Die Breite des Bandes im ungestörten Fall sei B^* . Durch die Einführung einer Unordnung in Form einer statistischen Schwankung der Potentialtopftiefe um $\pm V_0/2$ verbreitert sich das Band und die Bandkanten verschmieren.

Zusätzlich sind bei genügend starker Unordnung alle Elektronenzustände lokalisiert. Ein Maß für die Stärke der Unordnung ist $\delta = V_0/B^*$. Für einen Festkörper mit der Koordinationszahl sechs beträgt nach Anderson [35] der kritische Wert, bei dem alle Zustände lokalisiert sind $(V_0/B^*)_{krit.} = 5$. Edwards und Thouless [38] ermittelten dagegen den kritischen Wert zu $(V_0/B^*)_{krit.} = 2$. Numerische Methoden von Elyutin et al. [39] ergaben $(V_0/B^*)_{krit.} = 1,6$.

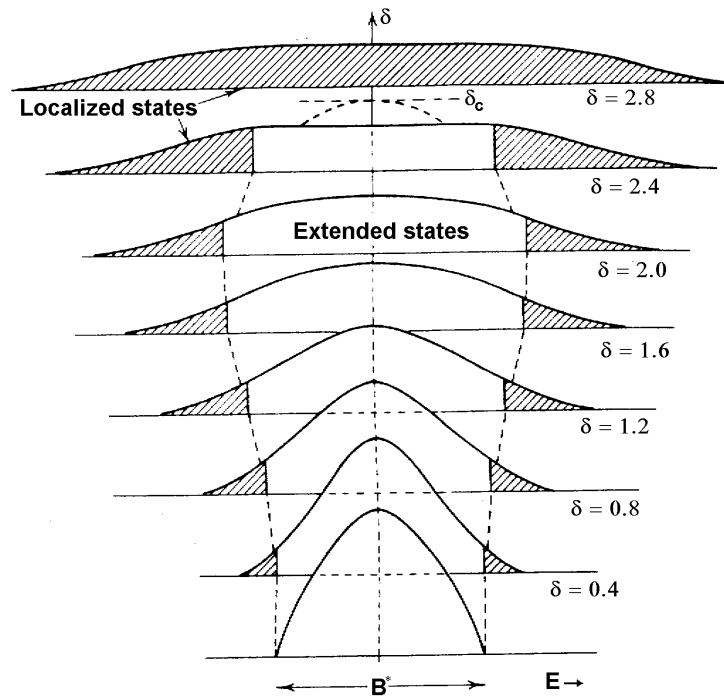


Abb. 2.5: Entwicklung der lokalisierten Zustände (gestrichelter Bereich) und der Bandform mit steigender Unordnung δ , B^* : Bandbreite im ungestörten Fall. $\delta_{krit.} = 2,6$ nach [37].

Mott [40] zeigte, daß bereits für kleinere δ -Werte als der kritische Wert $\delta_{krit.}$ Zustände in der Nähe der Bandkanten lokalisiert sind (Abb. 2.5). Die Energie, die die lokalisierten Zustände von den ausgedehnten trennt, wird als Mobilitätskante E_c bezeichnet. Mit zunehmender Unordnung, also zunehmendem δ , verschiebt sich die Mobilitätskante in Richtung Bandmitte, wodurch immer mehr Zustände innerhalb des Bandes lokalisiert werden, bis schließlich bei $\delta_{krit.}$ alle Bandzustände lokalisiert sind.

Befindet sich die Fermi-Energie des Festkörpers innerhalb des lokalisierten Bereiches, so handelt es sich bereits um einen Isolator, auch wenn noch nicht alle Bandzustände lokalisiert sind. Wird die Fermi-Energie z.B. durch eine Dotierung erhöht, so wird bei einer konstanten Unordnung aus dem Isolator ein Metall, wenn $E_F > E_c$ gilt.

2.2.3 Skalentheorie und minimale Leitfähigkeit

Einen Zugang zum Metall-Isolator Übergang mittels der Skalentheorie wurde von Abrahams et al. [41] aufbauend auf den Arbeiten von Thouless et al. [42] entwickelt.

Sie zeigten, daß sich die Eigenschaften eines L^{dim} -Kubus allein durch die Skalierungsfunktion $\beta[g(L)]$ beschreiben läßt:

$$\beta[g(L)] = \frac{d \ln(g(L))}{d \ln(L)} \quad (2.6)$$

mit dem Leitwert $g = \sigma L^{dim-2}(\hbar/e^2)$ und der Kubuskantenlänge L .

Diese Größe $\beta[g(L)]$ ist eine universelle Einparameter-Skalierungsfunktion. Die Grenzwerte für große bzw. kleine g -Werte lassen sich aus dem bekannten Verhalten für den Leitwert im metallischen bzw. quasi-isolierenden Bereich ableiten. Für kleine g -Werte existieren lokalisierte Zustände mit $g(L) \propto \exp(-L/\xi)$ [43], womit sich $\beta[g]$ ergibt zu:

$$\lim_{g \rightarrow 0} (\beta[g]) = \ln(g) \quad (2.7)$$

Störungstheoretische Berechnungen führen zu $\beta[g] = \ln(g)[1 + \gamma g]$ mit $\gamma > 0$ [41]. Im metallischen Bereich wird g durch $g \propto L^{dim-2}$ beschrieben. Damit ergibt sich $\beta[g]$ zu:

$$\lim_{g \rightarrow \infty} (\beta[g]) = dim - 2 \quad (2.8)$$

Die im metallischen Bereich durchgeführten störungstheoretischen Berechnungen für $(k_F l)^{-1} \ll 1$, mit dem Fermiwellenvektor k_F und der mittleren freien Weglänge l , ergeben $\beta[g] = dim - 2 - c/g + \dots$ mit $c > 0$ [41]. Dieser Zusatzbeitrag entspricht der im Rahmen der Quantenkorrekturen zur elektrischen Leitfähigkeit behandelten Schwachen Lokalisierung (Kap. 2.3.1).

Unter der Annahme, daß $\beta[g]$ eine monotone und kontinuierliche Funktion ist, können die beiden Grenzwerte (Gl. 2.7 und 2.8), wie in Abb. 2.6 gezeigt, verbunden werden. Dieser kontinuierliche Verlauf begründet sich darin, daß hier nur Systeme mit einer endlichen Ausdehnung betrachtet werden. Diskontinuitäten, wie sie in Abb. 2.6 gestrichelt eingezeichnet sind, können deshalb nicht vorkommen. Im Ein- und Zweidimensionalen ist $\beta[g]$ stets negativ. Für den Dreidimensionalen Fall existiert ein g_c , bei dem $\beta[g_c] = 0$ ist.

Die Entwicklung für die Leitfähigkeit mit zunehmenden Kubusabmessungen, ausgehend von einem Wert g_0 , ist in Abb. 2.6 durch Pfeile gekennzeichnet. Sowohl im Ein- als auch im Zweidimensionalen sind alle Zustände lokalisiert. Die kleinste Störung eines idealen periodischen Gitters reicht aus, damit bei Zunahme von L alle Zustände lokalisiert sind und die Leitfähigkeit gegen Null strebt. Im Dreidimensionalen trennt g_c den metallischen vom isolierenden Bereich. Für Metalle ist $\beta[g] > 0$ und mit zunehmendem L nimmt die Leitfähigkeit des Kubus zu. Im Isolator dagegen ist $\beta[g] < 0$ und eine Vergrößerung des Kubus führt zu einer Verminderung des

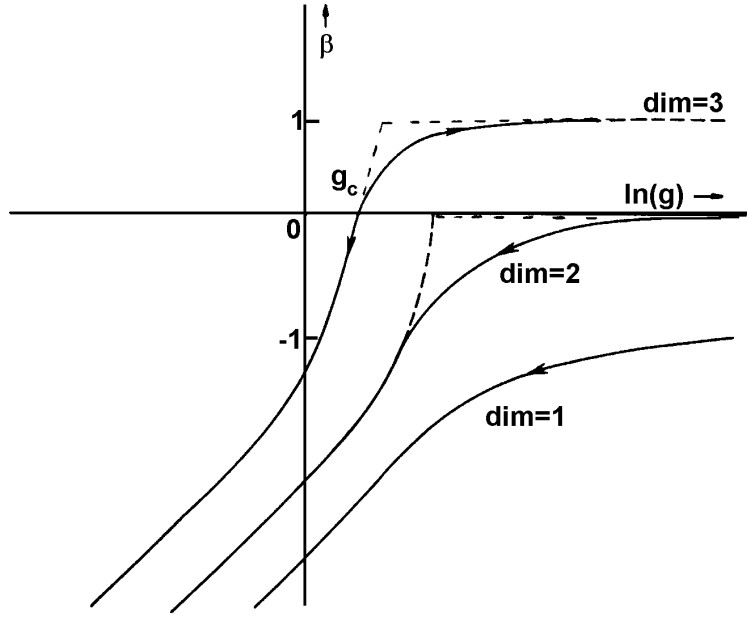


Abb. 2.6: Verlauf der Skalierungsfunktion $\beta[g]$ vs der dimensionslosen Leitfähigkeit g für verschiedene Dimensionen. Die Pfeile kennzeichnen die Richtung, in die sich g ändert bei Zunahme von L . Gestrichelt eingezeichnet sind die Verläufe, wie sie bei der Existenz einer minimalen Leitfähigkeit σ_{min} vorliegen müssten nach [43].

Leitwertes. Die Stelle g_c kennzeichnet also den kritischen Wert, bei dem der MIT stattfindet und entspricht der Mobilitätskante E_c .

Die Aussagen der Skalentheorie gelten in dieser Formulierung nur für $T = 0\text{K}$. Bei einer endlichen Temperatur sorgen inelastische Stöße für eine Begrenzung von L . An die Stelle der Kubusabmessung tritt nun die Phasenkohärenzlänge $L_{th} = (D\tau_{in})^{1/2}$ (mit der Diffusionskonstanten D und der inelastischen Streuzeit τ_{in}), die auch für die Schwache Lokalisierung entscheidend ist. Mit zunehmender Temperatur wird τ_{in} und damit auch L_{th} kleiner [44], woraus sich eine abnehmende Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ergibt. Der Temperaturkoeffizient ist also negativ und steht im Gegensatz zu dem Verhalten eines normalen Metalles, bei dem ein positiver Temperaturkoeffizient beobachtet wird [1]. Für stark gestörte Metalle ($\rho > 100\mu\Omega\text{cm}$)

wird jedoch dieser negative Temperaturkoeffizient experimentell beobachtet [27].

2.2.4 Minimale Leitfähigkeit

Ein Ergebnis der Skalentheorie ist, daß bei Annäherung an den MIT die Leitfähigkeit kontinuierlich gegen Null strebt. Es existiert also keine minimale Leitfähigkeit, wie sie von Mott [45, 46] vorhergesagt wurde. Für die Herleitung einer minimalen Leitfähigkeit ging Mott von der Gültigkeit der Boltzmannschen Transporttheorie bis zum MIT aus. Die Leitfähigkeit ergibt sich dann zu:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = \left(\frac{e^2}{\hbar}\right) \left(\frac{n}{k_F^2}\right) (k_F l) \quad (2.9)$$

mit der Elektronendichte n , der Relaxationszeit τ und der mittleren freien Weglänge l . Ioffe und Regel [47] wiesen darauf hin, daß es keine mittleren freien Weglängen l gibt, die kleiner als der interatomare Abstand ($\approx k_F^{-1}$) sind. Nach Mott findet der MIT statt, wenn die mittlere freie Weglänge in die Größenordnung des interatomaren Abstandes kommt ($k_F l \approx 1$). Zusammen mit $k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n}$ [36] ergibt sich dann die minimale spezifische Leitfähigkeit zu:

$$\sigma_{min} = \left(\frac{1}{3\pi^2}\right) \left(\frac{e^2}{\hbar}\right) k_F \quad (2.10)$$

Für $k_F \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich $\sigma_{min} \approx 1000 (\Omega\text{cm})^{-1}$. Diese minimale Leitfähigkeit ist jedoch bisher experimentell nicht beobachtet worden.

Wie schwierig es ist, experimentelle Aussagen bezüglich des MIT zu treffen, wird aus Abb. 2.7 deutlich. Ohne die Extrapolation für $T \rightarrow 0\text{K}$ wäre trotz der resistiven Messungen bis hinab zu $T = 3\text{mK}$ eine Bestimmung der kritischen Dotorenkonzentration nur sehr ungenau möglich. Die extrapolierten Daten zeigen ferner eine monotone Abnahme von $\sigma(T = 0\text{K})$ mit verringerter Dotierungskonzentration, wie es von der Skalentheorie vorhergesagt wird.

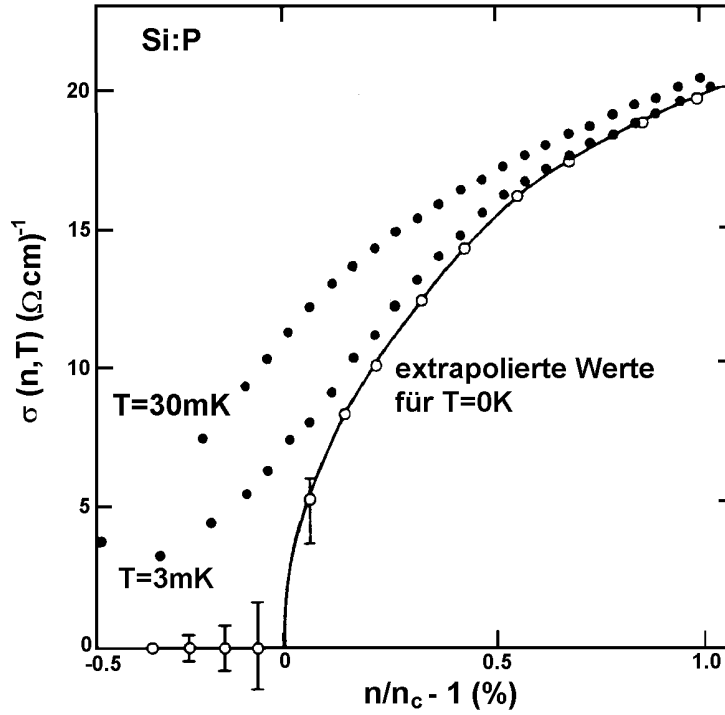


Abb. 2.7: Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Dotierungskonzentration für SiP in der Nähe des MIT nach [43]. • experimentell ermittelte Werte bei verschiedenen Temperaturen; ○ Werte für $T = 0\text{K}$, die durch eine Anpassung der experimentellen Daten mit $\sigma \propto \sqrt{T}$ gewonnen wurden.

Die Lokalisierungslänge ξ und die spezifische Leitfähigkeit σ werden von der Dotierungskonzentration n beeinflusst. In der Nähe des MIT skaliert die Lokalisierungslänge folgendermaßen:

$$\xi \propto \left| \frac{n - n_c}{n_c} \right|^\nu \quad (2.11)$$

mit dem kritischen Exponenten ν .

Aus der oben angeführten Skalentheorie, also ohne Berücksichtigung der Theorie der Elektron-Elektron-Wechselwirkung (EEW, Kap. 2.3.2), ergibt sich $\nu = -1$ [43]. Damit divergiert die Lokalisierungslänge beim Erreichen des MIT.

2.2.5 Mott-Anderson Übergang

Der MIT nach Anderson berücksichtigt keine Wechselwirkungen der Elektronen untereinander, während der Mott'sche Übergang einen idealen Kristall voraussetzt und die Wechselwirkung der Elektronen berücksichtigt. Im Experiment treten in der Regel beide Effekte gemeinsam auf. So bewirkt die Dotierung eines Halbleiters neben einer Verschiebung der Fermi-Energie auch eine Erhöhung der Unordnung. Erste störungstheoretische Erweiterungen der Fermi-Flüssigkeits-Theorie zur Beschreibung der Wechselwirkung in einem gestörten System stammen von Al'tshuler et al. [48]. Sie führen auf die im Rahmen der Quantenkorrekturen zur elektrischen Leitfähigkeit angesprochene Elektron-Elektron-Wechselwirkung (EEW, Kap. 2.3.2). Der Einfluß der EEW auf den MIT ist bisher noch nicht ausreichend untersucht. So existieren erste Ergebnisse, die auf einen entscheidenden Einfluß der EEW hindeuten [49]. Jedoch sind weitere experimentelle und theoretische Arbeiten notwendig, um endgültigen Aufschluß über die Natur des MIT zu erhalten.

2.3 Quantenkorrekturen zur elektrischen Leitfähigkeit

Bei stark gestörten Metallen ergeben sich Abweichungen zwischen den experimentellen Ergebnissen und der klassischen Boltzmannschen Transporttheorie. Die Schwache Lokalisierung (WL) und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung (EEW), die zusammen als Quantenkorrekturen zur elektrischen Leitfähigkeit (QC) bezeichnet werden, stellen quantenmechanische Zusatzbeiträge dar, die dieses klassisch unverständliche Verhalten der stark gestörten Metalle theoretisch beschreiben.

Die im folgenden durchgeführte Diskussion der QC wird sich im wesentlichen auf eine anschauliche Darstellung der physikalischen Vorgänge beschränken. Für einen weiterführenden Überblick besonders über die mathematischen Grundlagen ist auf die Literatur verwiesen [14, 15, 16, 18, 20, 21].

2.3.1 Schwache Lokalisierung

Wie schon in 2.2.3 erwähnt, kann die Schwache Lokalisierung als erstes Glied einer Störungsrechnung in $(k_F l)^{-1}$, mit dem Fermi-Wellenvektor k_F und der mittleren freien Weglänge l , bei Annäherung an den Metall-Isolator-Übergang (MIT) betrachtet werden. Die folgende Herleitung dieses Beitrags auf der Grundlagen der Skalentheorie liefert bis auf den Vorfaktor dasselbe Ergebnis, das auch bei quantenmechanischer Berechnung ermittelt wird [50].

Für die universelle Skalierungsfunktion $\beta[g]$ ergibt die Störungsrechnung in erster Ordnung auf der metallischen Seite den folgenden Zusammenhang (Gl. 2.8):

$$\beta[g] = \frac{d \ln(g(L))}{d \ln(L)} = \dim - 2 - c/g \quad (2.12)$$

mit der Kubuslänge L , dem Leitwert g , der Dimensionalität dim der Probe und einer Konstanten c mit $c > 0$.

Die kleinste Kubuslänge, für die die Boltzmann Theorie noch gültig ist, sei L_0 . Der dazugehörige Leitwert wird mit G_0 bezeichnet. Die Gültigkeit der Boltzmannschen Transporttheorie bedeutet, daß die Abweichung in $\beta[g]$ vom Wert eins bei L_0 noch sehr klein ist (Abb. 2.6). Die Integration der Gl. 2.12 liefert dann für ein dreidimensionales System:

$$\frac{g - c}{g_0 - c} = \frac{L}{L_0} \Leftrightarrow g = \frac{L(g_0 - c)}{L_0} + c \quad (2.13)$$

und mit $g = (\hbar/e^2)\sigma L$ (Kap. 2.2.3):

$$\sigma = \sigma_0 - c \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{1}{L_0} - \frac{1}{L} \right) \quad (2.14)$$

Die Kubuslänge L_0 entspricht also der mittleren freien Weglänge l der Elektronen. Für kleinere Kubusabmessungen ist der Leitwert nicht mehr von der Kubusgröße abhängig und es gilt $\beta[g] \neq 1$. Für einen sehr großen Kubus bei $T = 0\text{K}$ entspricht L den Kubusabmessungen und der Term $1/L$ kann gegenüber $1/L_0$ bzw. $1/l$ vernachlässigt werden. Mit der aus dem freien Elektronenmodell bekannten Gleichung für die spezifische Leitfähigkeit [1]

$$\sigma_0 = \frac{e^2}{3\pi^2\hbar} k_F^2 l \quad (2.15)$$

ergibt sich:

$$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \propto (k_F l)^{-2} \quad (2.16)$$

Die aufgrund von Störungen verursachten Abweichungen vom klassischen Verhalten sind proportional zu $(k_F l)^{-2}$. Für große Werte von $(k_F l)$, wie sie bei reinen

Metallen zu beobachten sind, ist der Korrekturbeitrag also zu vernachlässigen. Bei Annäherung an den MIT und damit mit abnehmendem $(k_F l)$ (Kap. 2.2.4) wird jedoch der durch die Störung verursachte Beitrag immer dominanter.

Bei endlichen Temperaturen und einem ausreichend großen Kubus bezeichnet L in Gl. 2.14 nicht mehr die Kubuslänge, sondern die Phasenkohärenzlänge $L^2 \equiv (L_\varphi)^2 \equiv D\tau_\varphi$ mit der Diffusionskonstanten D und der Phasenkohärenzzeit τ_φ . Ein Elektron, das sich vom Kubusrand durch den Kubus bewegt, hat nach der Phasenkohärenzlänge die Information über den Startpunkt verloren. Es existiert somit keine Kenntnis mehr darüber, ob der Startpunkt am Rand oder schon im Kubus lag. Die Elektronenzustände werden nicht mehr von den Abmessungen des Kubus beeinflusst und die entscheidende Größe für die Eigenschaften des Kubus ist $(L_\varphi)^2$.

Die mittlere freie Weglänge l ist temperaturunabhängig, da sie durch Störungen im Metall bestimmt wird, während die Phasenkohärenzzeit τ_φ eine deutliche Temperaturabhängigkeit aufweist. Es ergibt sich $\tau_\varphi \propto T^{-s}$ mit $s = 1, \dots, 4$, abhängig davon, ob die Elektron-Elektron oder die Elektron-Phonon-Streuung dominiert. Das Einsetzen dieser Temperaturabhängigkeit in Gl. 2.14 ergibt:

$$\sigma = \sigma_0 - c \frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{L_0} + c \frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{D}} T^{s/2} \quad (2.17)$$

Die spezifische Leitfähigkeit nimmt aufgrund des Korrekturbeitrages mit steigender Temperatur zu. Dieses steht im Widerspruch zur klassischen Boltzmannschen Transporttheorie, die eine Abnahme der Leitfähigkeit durch verstärkte Streuungen an thermischen Anregungen mit steigender Temperatur vorhersagt. Experimentelle Ergebnisse an stark gestörten Metallen zeigen aber diesen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur (Kap. 2.1).

Der Beitrag der Schwachen Lokalisierung läßt sich auch anschaulich als Interferenzeffekt beschreiben: Aufgrund des Welle-Teilchen Dualismus entspricht die Bewegung eines Elektrons im Metall der Ausbreitung einer ebenen Welle. In Abb. 2.8 sind

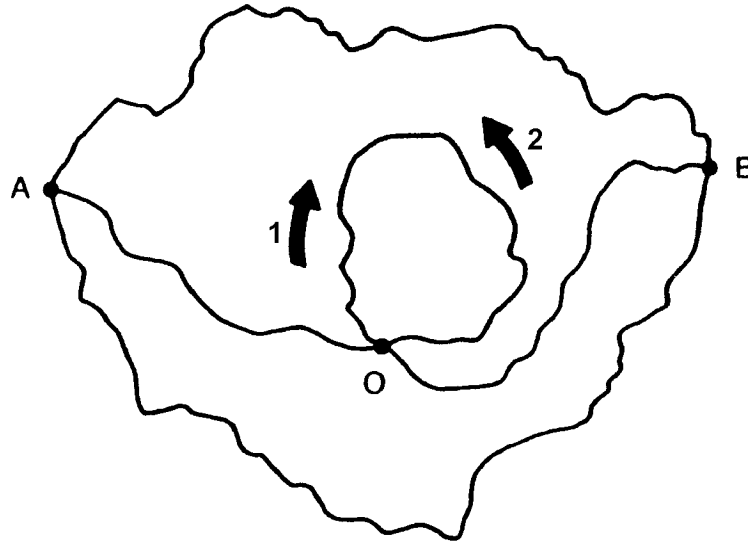


Abb. 2.8: Mögliche Elektronenpfade für den Übergang von Punkt A zu Punkt B. Der geschlossene Umlauf beim Punkt O kann in beide Richtungen durchlaufen werden, gekennzeichnet durch die Pfeile nach [18].

einige mögliche Pfade für den Übergang eines Elektrons von Punkt A zu Punkt B eingezeichnet.

Die Wahrscheinlichkeit P , daß das Elektron von Punkt A aus nach B gelangt, ist die Summe der Wahrscheinlichkeitsamplituden bzw. der Partialwellen des Elektrons W_i der einzelnen Pfade i [15].

$$P(A, B) = \left| \sum_i W_i \right|^2 = \sum_i |W_i|^2 + \sum_{i \neq j} W_i W_j^* \quad (2.18)$$

Der erste Term entspricht der klassischen Wahrscheinlichkeit für den Übergang von A nach B, während der zweite Term durch die Interferenz der Partialwellen entsteht, die bei den klassischen Berechnungen nicht berücksichtigt werden. Die Größe des Interferenzterms wird, wie bei allen Interferenzphänomenen, von der Phasenbeziehung der einzelnen Pfade bestimmt. Eine Ursache für die Entstehung einer Phasendifferenz zwischen zwei Wegen ist z.B. die unterschiedliche Länge dieser Pfa-

de. Aber auch die elastische Streuung der Partialwellen führt zu einer Änderung der Partialwellen-Phase. Durch die Summation über alle möglichen Pfade heben sich aber diese Interferenzterme gegenseitig auf, da alle Phasendifferenzen in dieser Summe vorkommen. Lediglich bei speziellen sich selbst überkreuzenden Pfaden, im folgenden als Loops bezeichnet, führt der Interferenzterm zu einem nicht verschwindenden Beitrag. Ein Beispiel für einen solchen Loop ist der in Abb. 2.8 eingezeichnete geschlossene Pfad am Punkt O.

Die Ursache für den nicht verschwindenden Beitrag des Interferenzterms ist, daß ein Loop sowohl im Uhrzeigersinn als auch entgegengesetzt dazu durchlaufen werden kann. Da diese beiden Pfade dieselbe Länge besitzen und die Phasenverschiebung, die jede der beiden Partialwellen aufgrund der elastischen Streuungen während des Umlaufes erfährt, identisch ist, beträgt die Phasendifferenz Null und die Interferenz ist konstruktiv (Weg 1 und Weg 2 in Abb. 2.8). Es gilt somit $W_1 = W_2 = W$, wodurch sich die Gesamtwahrscheinlichkeit (Gl. 2.18), das Elektron am Ort O zu finden zu $4|W|^2 = 2|W|^2 + 2\text{Re}(WW^*)$ ergibt. Diese Wahrscheinlichkeit ist doppelt so groß wie die klassische Wahrscheinlichkeit von $2|W|^2$, die den Interferenzterm nicht berücksichtigt. Die Erhöhung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort O aufgrund der konstruktiven Interferenz bedeutet, daß der Beitrag dieses Pfades zu der Übergangswahrscheinlichkeit $P(A, B)$ vermindert ist. Diese Verminderung führt zu einer verringerten Diffusion des Elektrons von Punkt A zu Punkt B, was einer Erhöhung des Widerstandes entspricht. Dieser Effekt der erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an einem Ort wird deshalb auch als Schwache Lokalisierung bezeichnet.

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit ergibt sich nach Kawabata [51] analog zur Gl. 2.17:

$$\Delta\sigma(T) = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left(\frac{1}{\sqrt{D\tau}} - \frac{1}{\sqrt{D\tau_\varphi}} \right) \quad (2.19)$$

mit der elastischen Streuzzeit τ und der Phasenkohärenzzeit τ_φ . Die mittlere freie Weglänge $l^2 = D\tau$ ist die kleinste Länge, die ein selbstkreuzender Weg aufweisen kann. Die maximale Länge eines Loops wird durch die Phasenkohärenzlänge $L_\varphi^2 = D\tau_\varphi$ begrenzt, da für längere Wege als L_φ die Information über die Phase verlorengegangen ist und somit der Interferenzterm verschwindet.

Bisher wurde die Eigenschaft des Elektrons, einen halbzahligen Spin zu besitzen, nicht berücksichtigt. In gestörten Metallen ist der Spin i. allg. keine *gute* Quantenzahl mehr, so daß der Elektronenzustand sowohl Beiträge mit Spin up \uparrow als auch Beiträge mit Spin down \downarrow relativ zu der z -Achse aufweist [14, 21]. Für eine konstruktive Interferenz der Partialwellen muß zusätzlich zur Phase auch der Spin übereinstimmen. Die vier Kombinationen aus den Spin up und Spin down Zuständen der beiden Partialwellen werden zu einem Triplettzustand, mit Gesamtspin 1 und einem Singulettzustand mit Gesamtspin 0 zusammengefaßt (Tab. 2.1).

Bewegt sich ein Elektron in einem inhomogenen elektrischen Feld, wie z.B. dem eines Ions, so führt dieses nach der klassischen Elektrodynamik zu einem Magnetfeld [52], mit dem der Elektronenspin wechselwirkt. Dieser Effekt wird auch als Spin-Bahn-Streuung bezeichnet. Die Stärke der Wechselwirkung nimmt mit wachsendem elektrischen Feld des Ions zu und wird deshalb besonders bei schweren Elementen, wie z.B. Gold, beobachtet [53]. Das Vorzeichen dieses durch die Elektronenbewe-

Tab. 2.1: Mögliche Spinkombinationen der Partialwellen mit dem magnetischen Moment m .

	Spin Kombinationen	Gesamtspin	m
Triplettzustand	$(\uparrow\uparrow)$	1	+1
	$[(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)]/\sqrt{2}$	1	0
	$(\downarrow\downarrow)$	1	-1
Singulettzustand	$[(\uparrow\downarrow) - (\downarrow\uparrow)]/\sqrt{2}$	0	0

gung entstehenden Magnetfeldes wird von der Bewegungsrichtung des Elektrons bestimmt. Elektronen, die sich in entgegengesetzter Richtung durch das elektrische Feld eines Ions bewegen, wechselwirken jeweils mit einem Magnetfeld derselben Stärke aber mit genau entgegengesetztem Vorzeichen, weshalb die Spin-Bahn-Streuung zeitumkehrinvariant ist.

Besitzen die Partialwellen, die einen Loop in umgekehrter Richtung durchlaufen, einen entgegengesetzten Spin wie beim Singulettzustand, so bewirkt die Wechselwirkung zwischen dem Magnetfeld und dem Spin für beide Pfade dieselbe Veränderung. Die geänderte Feldrichtung wird durch den umgekehrten Elektronenspin kompensiert. Die Interferenz ergibt sich analog zu dem Fall ohne Spin-Bahn-Streuung. Beim Triplettzustand besitzen die Partialwellen dagegen dieselbe Spin-Richtung. Die Wechselwirkung mit dem Magnetfeld bewirkt aufgrund der Zeitumkehrinvarianz einen Übergang von konstruktiver zu destruktiver Interferenz mit zunehmender Spin-Bahn-Streuung. Der Beitrag der Schwachen Lokalisierung wird somit vermindert (Abb. 2.9). Der Einfluß der Spin-Bahn-Streuung wird durch eine Spin-Bahn-Streuzeit τ_{so} , analog zur Phasenkohärenzzeit τ_φ , beschrieben.

$$\frac{1}{\tau_{so}} = \frac{4\pi}{3\hbar} N(E_F) |\langle M_{so} \rangle|^2 \quad (2.20)$$

mit dem Spin-Bahn-Matrixelement $\langle M_{so} \rangle$ und der Zustandsdichte $N(E_F)$ an der Fermi-Kante. Für wasserstoffähnliche Systeme ergibt sich $\langle M_{so} \rangle \propto Z^4$ mit der Ordnungszahl Z [54].

Der Beitrag der Schwachen Lokalisierung ergibt sich nach Fukuyama und Hoshino [55] für eine isotrope Spin-Bahn-Wechselwirkung zu:

$$\Delta\sigma(T) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left(\frac{3}{2} \frac{1}{\sqrt{D}\tau_1} - \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{D}\tau_\Phi} \right) \quad (2.21)$$

mit $\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_\Phi} + 4 \left(\frac{1}{\tau_{so}} - \frac{1}{\tau_s} \right)$

In dieser Gleichung wurde zusätzlich die magnetische Streuzeit τ_s eingeführt, die die Streuungen an magnetischen Verunreinigungen berücksichtigt. Dieser zusätzliche Streuprozess führt wie die Spin-Bahn-Streuung ebenfalls zu einer Verminderung der konstruktiven Interferenz [20, 21].

Zur Veranschaulichung des komplexen Zusammenhangs ist in Abb. 2.9 der Beitrag der Schwachen Lokalisierung zur Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes nach Gl. 2.22 für verschiedene Werte von τ_{so} dargestellt. Die Auftragung wurde so gewählt, daß der Beitrag auf die Referenztemperatur $T_{ref} = 1,5\text{K}$ normiert ist:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho}(T) = \frac{\rho(T) - \rho(T_{ref})}{\rho(T)} = -\rho(T_{ref}) * (\Delta\sigma(T) - \Delta\sigma(T_{ref})) \quad (2.22)$$

Für Werte von τ_{so} , die sehr viel größer als die Phasenkohärenzzeit τ_φ sind, ergibt sich aufgrund der Zunahme von τ_φ mit fallender Temperatur ein negativer Temperatur-

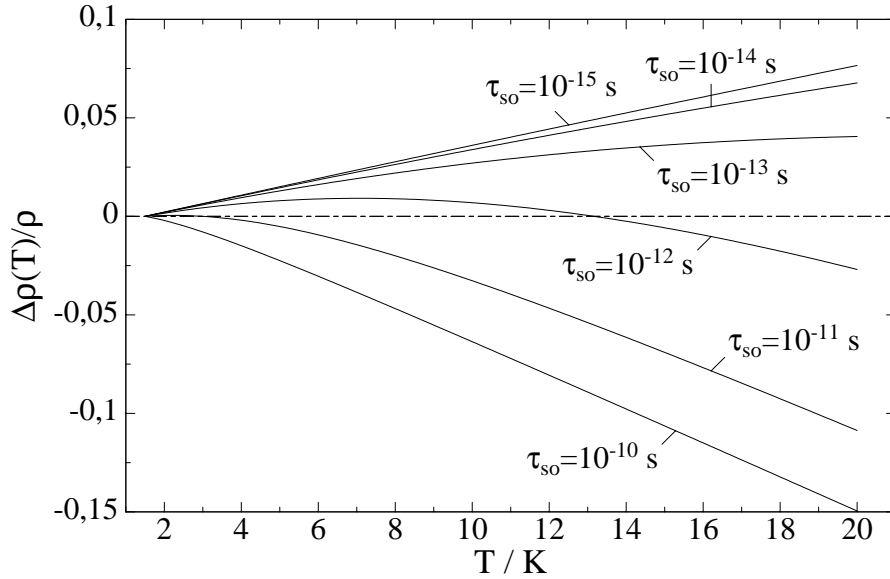


Abb. 2.9: Simulation des Einflusses der Spin-Bahn-Streuzeit τ_{so} auf die WL nach Gl. 2.22. ($D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $\tau_\varphi^{-1}(T) = 10^{10} T^2 \text{ s}$ und $\rho = 5000 \mu\Omega\text{cm}$).

koeffizient für den spezifischen Widerstand. Mit abnehmender Spin-Bahn-Streuzeit τ_{so} wird die konstruktive Interferenz der Partialwellen immer mehr unterdrückt, so daß schließlich für $\tau_{so} \ll \tau_\varphi$ der spezifische Widerstand mit sinkender Temperatur kleiner wird, also ein positiver Temperaturkoeffizient vorliegt. Für den Bereich $\tau_{so} \approx \tau_\varphi$ durchläuft der spezifische Widerstand ein Maximum (Abb. 2.9).

Magnetowiderstand

Die Änderung in der Phase, die ein Elektron durch die Diffusion längs eines Wegstückes $d\vec{r}$ erfährt, ergibt sich zu $\vec{p}/\hbar d\vec{r}$, mit \vec{p} dem Elektronenimpuls. Die Integration über $(\vec{p}/\hbar)d\vec{r}$ längs eines Pfades bestimmt dann die Gesamtänderung in der Phasenlage zwischen dem Ausgangs- und dem Endzustand. Eine mögliche zusätzliche Phasendifferenz, die durch die Spin-Bahn-Streuung entsteht, wird zunächst nicht berücksichtigt. Ein äußeres Magnetfeld \vec{B} mit dem dazugehörigen Vektorpotential \vec{A} ($\vec{B} = \text{rot}(\vec{A})$) führt ebenfalls zu einer Phasenänderung. Der Impuls \vec{p} ist dann durch den verallgemeinerten Impuls $(\vec{p} - e\vec{A})$ zu ersetzen. Die Phasendifferenz zwischen zwei komplementären Partialwellen, die einen Loop in entgegengesetzter Richtung durchlaufen (Abb. 2.8), ergibt sich unter dem Einfluß des äußeren Magnetfeldes zu:

$$\begin{aligned}\phi_1 - \phi_2 &= \frac{1}{\hbar} \oint (\vec{p}_1 - e\vec{A}) d\vec{r}_1 - \frac{1}{\hbar} \oint (\vec{p}_2 - e\vec{A}) d\vec{r}_2 = \oint \frac{2e}{\hbar} \vec{A} d\vec{r}_1 \\ &= \frac{2e}{\hbar} \int \text{rot}(\vec{A}) d\vec{S} = \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0}\end{aligned}\quad (2.23)$$

mit $d\vec{r}_1 = -d\vec{r}_2$ und $\vec{p}_1 = -\vec{p}_2$, sowie einem Flächenelement $d\vec{S}$, dem elementaren magnetischen Flußquant $\Phi_0 = h/(2e)$ und dem magnetischen Fluß Φ durch den Loop.

Die Phasendifferenz $\phi_1 - \phi_2$ wird mit steigendem Magnetfeld immer größer, so daß, ausgehend von $B = 0$, die konstruktive Interferenz immer mehr unterdrückt wird. Die durch die Interferenz hervorgerufene Abnahme der spezifischen

Leitfähigkeit wird somit durch das Magnetfeld kompensiert und die Magnetoleitfähigkeit $\Delta\sigma(B) = \sigma(B) - \sigma(B = 0)$ ist positiv. Steigt das Magnetfeld jedoch weiter an, so nimmt die Phasendifferenz bei $\Phi = \Phi_0$ den Wert von 2π an. Dieses führt aber wieder zu einer konstruktiven Interferenz der beiden komplementären Partialwellen und die Leitfähigkeit nimmt ab. Die Magnetoleitfähigkeit weist also Oszillationen auf, wenn nur ein Loop betrachtet wird. Dieses Verhalten wurde auch experimentell von Sharvin und Sharvin [56] an einem dünnen Lithium-Zylinder beobachtet. Im Metall existieren jedoch viele verschiedene Loops mit unterschiedlich großen Flächen senkrecht zum Magnetfeld und somit auch mit unterschiedlichem magnetischen Fluß Φ . Wird das Magnetfeld von $B = 0$ aus erhöht, so weisen alle Loops eine Zunahme der Phasendifferenz auf. Dieses führt zu einer positiven Magnetoleitfähigkeit analog zu dem Fall mit nur einem Loop. Steigt das Feld weiter an, so kommen einige Loops wieder in Phase, d.h. für diese würde die Leitfähigkeit abnehmen. Durch die Mittelung über die verschiedenen Loops kommt es jedoch zu keinen Oszillationen, lediglich eine Verringerung in der Steigung $d\sigma(B)/dB$ ist zu beobachten.

Die Berechnungen von Kawabata liefern für 3-dimensionale Systeme folgendes Ergebnis für die Magnetoleitfähigkeit [57]:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma(B) &= \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \sqrt{\frac{eB}{\hbar}} f_3\left(\frac{B}{B_\varphi}\right) \\ \text{mit } B_\varphi &= \frac{\hbar}{4eD\tau_\varphi} \\ f_3(x) &= \sum_{n=0}^{\infty} \left[2 \left(\sqrt{n+1+\frac{1}{x}} - \sqrt{n+\frac{1}{x}} \right) - \frac{1}{\sqrt{n+\frac{1}{2}+\frac{1}{x}}} \right] \end{aligned} \quad (2.24)$$

die f_3 -Funktion besitzt das folgende Grenzverhalten:

$$f_3(x) = \begin{cases} \frac{1}{48}x^{3/2} & : x \ll 1 \\ 0,605 & : x \gg 1 \end{cases}$$

mit der Phasenkohärenzzeit τ_φ und der Diffusionskonstanten D . Für kleine Magnetfelder liefert die Gleichung von Kawabata einen quadratischen Anstieg der Magnetoleitfähigkeit mit steigendem Feld. Dieser Anstieg geht für große Felder in einen flacheren, wurzelförmigen Verlauf über.

Um eine rechnergestützte Datenanpassung durchführen zu können, kann die f_3 -Funktion nach Baxter et al. [58] durch den folgenden Ausdruck angenähert werden:

$$f_3(x) = 2\sqrt{2 + \frac{1}{x}} - \frac{2}{\sqrt{x}} - \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{1}{x}} - \sqrt{\frac{3}{2} + \frac{1}{x}} + \frac{1}{48} \left(2,03 + \frac{1}{x}\right)^{-3/2} \quad (2.25)$$

Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Streuung und der Streuung an magnetischen Verunreinigungen führt zu Korrekturbeiträgen in der Gl. 2.25. Die Streuung an magnetischen Fremdatomen liefert darüber hinaus auch einen direkten Beitrag, der von Beal-Monod und Weiner [21, 59] berechnet wurde. Dieser Beitrag ist aber für die spätere Auswertung nicht relevant.

Die Magnetoleitfähigkeit der Schwachen Lokalisierung ergibt sich dann zu [60, 61]:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma(B) &= \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \sqrt{\frac{eB}{\hbar}} \left[\frac{3}{2} f_3\left(\frac{B}{B_1}\right) - \frac{1}{2} f_3\left(\frac{B}{B_\Phi}\right) \right] \\ \text{mit } B_n &= \frac{\hbar}{4eD\tau_n} \\ \frac{1}{\tau_\Phi} &= \frac{1}{\tau_\varphi} + \frac{6}{\tau_s} \\ \frac{1}{\tau_1} &= \frac{1}{\tau_\Phi} + 4 \left(\frac{1}{\tau_{so}} - \frac{1}{\tau_s} \right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

In Abb. 2.10 ist der Beitrag der Schwachen Lokalisierung zur Magnetoleitfähigkeit für verschiedene Werte von τ_{so} dargestellt ². Es ist jedoch nicht die Magneto-

² Die Berechnung der Theorie-Kurven erfolgte mittels der Gl. 2.28, die eine weitere Theorie-Ergänzung gegenüber der Gl. 2.26 enthält. Diese Erweiterung ist aber für die Diskussion des Einflusses der Spin-Bahn-Streuzeit nicht von Bedeutung.

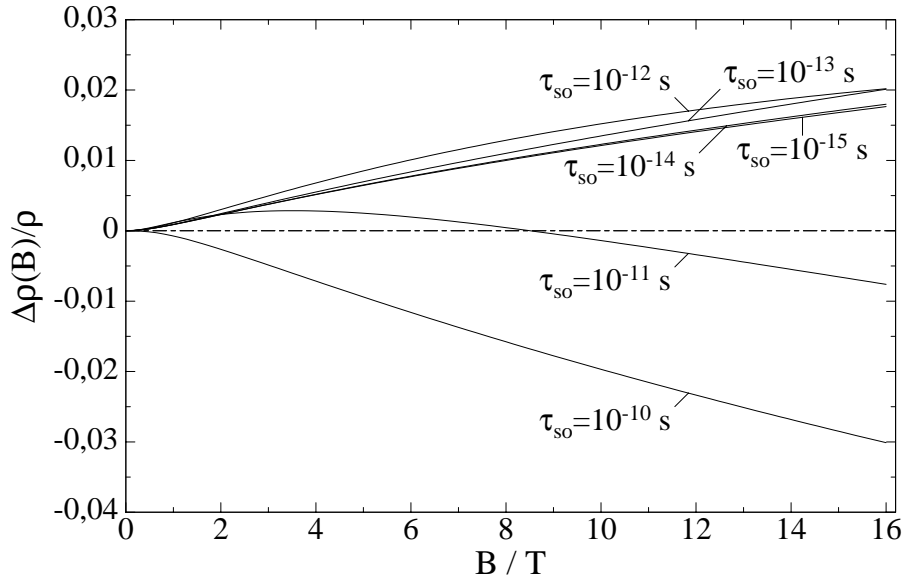


Abb. 2.10: Simulation des Einflusses der Spin-Bahn-Streuzzeit τ_{so} auf den Magnetowiderstand der WL nach Gl. 2.28 ($D = 5 \cdot 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$, $\tau_\varphi = 10^{-11} \text{s}$ und $\rho_0 = 5000 \mu\Omega \text{cm}$).

leitfähigkeit $\Delta\sigma(B)$, sondern der Magnetowiderstand $\Delta\rho/\rho(B)$ aufgetragen, der sich aus der Magnetoleitfähigkeit mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnen läßt:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho}(B) = \frac{\rho(B) - \rho_0}{\rho(B)} = -\rho_0(\Delta\sigma(B) - \Delta\sigma_0) \quad (2.27)$$

Anschaulich läßt sich der Einfluß der Spin-Bahn-Streuung als eine Drehung der Spinrichtung verstehen [62]. Da die beiden Partialwellen den Loop in entgegengesetzter Richtung durchlaufen, werden die Spins entgegengesetzt verdreht, so daß die konstruktive Interferenz zerstört wird (Gl. 2.20). Ein äußeres Magnetfeld verursacht eine Phasendifferenz, die diesen Effekt kompensiert. Mit steigendem Magnetfeld nimmt die konstruktive Interferenz zu, was zu einem Anstieg im Widerstand führt. Der Magnetowiderstand ist also positiv im Gegensatz zum negativen Magnetowiderstand im Falle ohne Spin-Bahn-Streuung. Steigt das Magnetfeld weiter an, so wird die durch die Spin-Bahn-Streuung verursachte Phasendifferenz überkompensiert und

aus der konstruktiven Interferenz wird wieder eine destruktive. Der Magnetowiderstand ist also für kleine Felder positiv, durchläuft ein Maximum und nimmt für große Magnetfelder wieder ab (Abb. 2.10). Das Magnetfeld, bei dem das Maximum auftritt, wird durch die Größe $B_{so} = \hbar/(4eD\tau_{so})$ bestimmt, weshalb bei sehr kleinen Werten von τ_{so} der Magnetfeldbereich in Abb. 2.10 nicht ausreicht, um das Maximum darzustellen.

Zusätzlich zur Einführung einer Phasenverschiebung zwischen den komplementären Partialwellen führt ein Magnetfeld auch zur Zeeman-Aufspaltung der Niveaus mit unterschiedlichen Spin-Einstellungen. Der Triplettzustand spaltet unter dem Einfluß des Feldes in drei Niveaus auf, die um $\pm g_{eff}\mu_B B$, mit g_{eff} dem effektiven Landéschen g-Faktor und μ_B dem Bohrschen-Magneton energetisch getrennt sind. Diese Aufspaltung vermindert die konstruktive Interferenz der komplementären Partialwellen und führt deshalb zu einer positiven Magnetoleitfähigkeit. Die Berechnungen von Fukuyama und Hoshino [55, 58] führen für den Grenzfall kleiner magnetischer Verunreinigungen ($\tau_s \gg \tau_{so}$) zu der folgenden Beziehung für die Magnetoleitfähigkeit:

$$\Delta\sigma(B) = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar}\sqrt{\frac{eB}{\hbar}}\left\{\frac{1}{2\sqrt{1-\gamma}}\left[f_3\left(\frac{B}{B_-}\right)-f_3\left(\frac{B}{B_+}\right)\right]-f_3\left(\frac{B}{B_2}\right)-\sqrt{\frac{4B_{so}}{B}}\left[\frac{1}{\sqrt{1-\gamma}}(\sqrt{t_+}-\sqrt{t_-})+\sqrt{t}-\sqrt{t+1}\right]\right\} \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad \gamma &= \left(\frac{g_{eff}\mu_B B}{8eD(B_{so}-B_s)}\right)^2 \\ t &= \frac{B_\Phi}{4(B_{so}-B_s)} \quad , \quad t_\pm = t + \frac{1}{2}\left(1 \pm \sqrt{1-\gamma}\right) \\ B_\Phi &= B_\varphi + 6B_s \quad , \quad B_2 = B_\Phi + 4(B_{so}-B_s) \\ B_\pm &= B_\Phi + 2(B_{so}-B_s)\left(1 \pm \sqrt{1-\gamma}\right) \\ B_n &= \frac{\hbar}{4eD\tau_n} \quad . \end{aligned}$$

Obwohl für $\gamma > 1$ sowohl t_\pm als auch B_\pm imaginär werden, bleibt das Ergebnis für die Magnetoleitfähigkeit real [20, 21].

Der Einfluß der Zeeman-Aufspaltung auf die WL wird durch das Verhältnis der Aufspaltungsenergie $g_{eff}\mu_B B$ zur Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie $E_{so} = 8eDB_{so}$ bestimmt [58, 63]. Eine starke Spin-Bahn-Streuung führt zu einer Verschmierung der durch das Magnetfeld hervorgerufenen Niveau-Aufspaltung und damit zu einer Reduktion des Einflusses des Zeeman-Effektes. In Abb. 2.11 ist ein Vergleich des Beitrags der Schwachen Lokalisierung mit Zeeman-Aufspaltung nach Gl. 2.26 und ohne nach 2.28 dargestellt. Für kleine Spin-Bahn-Streuzeiten $\tau_{so} \leq 10^{-14}$ s liefern beide Gleichungen dasselbe Ergebnis, da in diesem Fall die Zeeman-Aufspaltung durch die Spin-Bahn-Streuung unterdrückt wird. Für Werte von $\tau_{so} = 10^{-12}, \dots, 10^{-10}$ s, wie es z.B. für CaAl der Fall ist [20], liefert die Zeeman-Aufspaltung einen Beitrag, der nicht zu vernachlässigen ist.

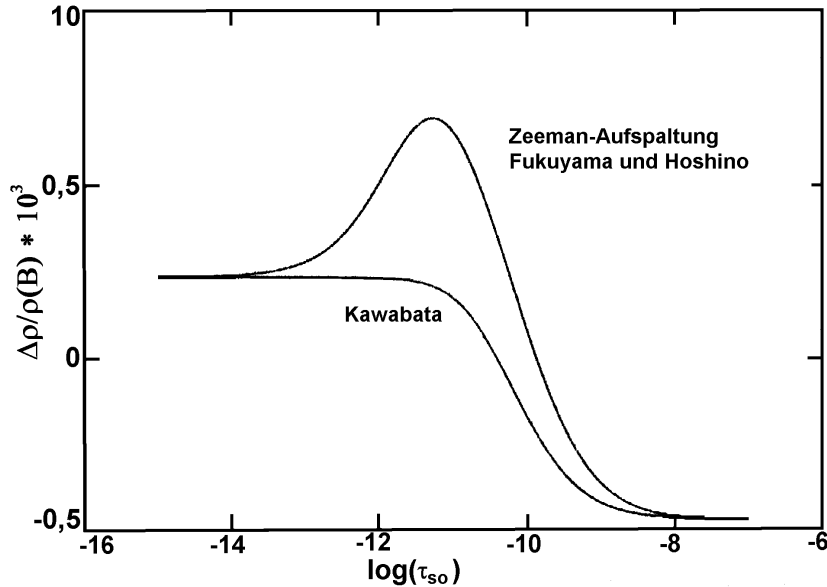


Abb. 2.11: Simulation des Einflusses der Zeeman-Aufspaltung in Abhängigkeit von der Spin-Bahn-Streuzeit für den Magnetowiderstand der WL nach Kawabata Gl. 2.26 und Fukuyama und Hoshino Gl. 2.28 ($D = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$, $\tau_\varphi = 10^{-10} \text{s}$, $\rho_0 = 190 \mu\Omega\text{cm}$ und $B = 3 \text{T}$ nach [63]).

2.3.2 Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Die bisher behandelte Schwache Lokalisierung ist ein reiner Interferenzeffekt, der keine Wechselwirkung der Elektronen untereinander voraussetzt. Die Unordnung in den hier betrachteten stark gestörten Metallen führt jedoch auch zu einer veränderten Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Aufgrund der vielen elastischen Streuungen der Elektronen ist die Abschirmung im Metall gestört, so daß nicht mehr von einem räumlichen homogenen System, wie sie die Landausche Theorie der Fermi-Flüssigkeiten voraussetzt, ausgegangen werden kann [16]. Diese veränderte Abschirmung führt dann zu einer geänderten Zustandsdichte und damit zu Korrekturbeiträgen bei einigen Festkörpereigenschaften, wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit. Dieser Effekt wird allgemein als Elektron-Elektron-Wechselwirkung (EEW) bezeichnet und ist ein reiner Vielteilcheneffekt.

In der Literatur wird der Beitrag der EEW in zwei Teile aufgeteilt, die jeweils unterschiedliche Eigenschaften der wechselwirkenden Elektronen beinhalten. Der Diffusionskanal, auch particle-hole-Kanal genannt, beschreibt die Wechselwirkung zwischen einem Elektron und einem Loch, deren Wellenvektoren fast identisch sind $\vec{k}_1 \approx \vec{k}_2$ (Abb. 2.12 a)). Dagegen wechselwirken im Cooper-Kanal, auch particle-particle-Kanal genannt, zwei Elektronen mit fast entgegengesetztem Wellenvektor $\vec{k}_1 \approx -\vec{k}_2$ (Abb. 2.12 b)).

Die Berechnungen dieser beiden Anteile wurden unabhängig voneinander von Al'tshuler et al. [48, 64, 65] sowie von Fukuyama [66] durchgeführt. Es handelt sich dabei um eine Störungsrechnung in $(k_F l)^{-1}$, so daß die ermittelten Ergebnisse streng genommen nur für $k_F l \gg 1$ gültig sind. Für einen Überblick über diese Vielteilchen-Rechnungen sei auf die Literatur verwiesen [14, 15, 67].

Eine anschauliche Erklärung der EEW kann im Gegensatz zur Schwachen Lokalisierung nur einen groben Überblick über die physikalischen Abläufe geben [16, 18, 21, 68].

Nach Al'tshuler et al. [16] kann die EEW wie folgt veranschaulicht werden: Zwei Elektronen wechselwirken an einem Punkt A miteinander. Nachdem sie eine gewisse Strecke zurückgelegt haben, wechselwirken sie erneut an dem Punkt B (Abb. 2.12). Die bei der ersten Wechselwirkung übertragene Energie sei E_A . Die Zeit, die zwischen der Wechselwirkung am Punkt A und der erneuten Wechselwirkung am Punkt B vergeht, wird mit τ_{AB} bezeichnet. Ist der Energieübertrag am Punkt A kleiner als \hbar/τ_{AB} , so wechselwirken die Elektronen am Punkt B nach der Heisenbergschen Unschärferelation mit denselben Eigenschaften, die sie am Punkt A besaßen nochmals. Dieses entspricht einer verstärkten Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Zusätzlich zu Energie-Zeit-Unschärferelation muß auch die Orts-Impuls-Unschärferelation $\sqrt{D\tau_{AB}} \cdot |\Delta\vec{p}| < \hbar$ mit dem Impulsübertrag $\Delta\vec{p}$ und der Diffusionskonstanten D erfüllt sein, damit die Wechselwirkung am Punkt B zu einer erhöhten EEW führt.

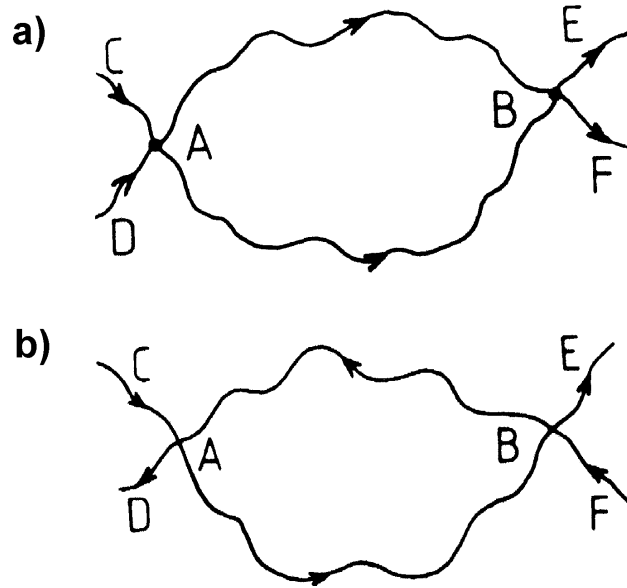


Abb. 2.12: Modellvorstellung für die erhöhte Elektron-Elektron Wechselwirkung im Diffusionskanal a) und im Cooper-Kanal b). Die beiden Teilchen wechselwirken sowohl am Punkt A als auch am Punkt B. Die Pfeile kennzeichnen die Bewegungsrichtung nach [16].

Im Cooper-Kanal ist der Wellenvektor der beiden Elektronen nahezu entgegengesetzt, wodurch das eine Elektron zuerst den Punkt B durchläuft und anschließend den Punkt A. Damit scheint eine Wechselwirkung mit dem anderen Elektron, das zuerst beim Punkt A ist und dann beim Punkt B, ausgeschlossen zu sein. Aufgrund der Energie-Zeit-Unschärfe ist aber trotzdem eine Wechselwirkung möglich.

Der qualitative Einfluß eines äußeren Magnetfeldes auf die EEW läßt sich aus dieser einfachen Veranschaulichung der EEW leicht ableiten. Die EEW kann in diesem Modell als eine Art Schwache Lokalisierung aufgefaßt werden. Bei der Schwachen Lokalisierung durchlaufen komplementäre Partialwellen einen Loop und interferieren am Ausgangspunkt. Durch die Wechselwirkung am Punkt A und Punkt B bilden die beiden Elektronenbahnen zusammen auch einen Loop. Ein äußeres Magnetfeld führt zu einer zusätzlichen Phasenverschiebung der Elektronenbahn. Für den Diffusionskanal bewegen sich beide Teilchen jedoch in dieselbe Richtung, weshalb es zu keiner Phasendifferenz am Punkt B kommt. Zum anderen bewirkt das Magnetfeld eine Zeemanaufspaltung der Niveaus. Die Spineinstellungen der beiden Teilchen lassen sich zu einem Singulett- und einem Triplettzustand zusammenfassen (Tab. 2.1). Da ausschließlich der Triplettzustand aufspaltet, trägt nur dieser zum Magnetowiderstand im Diffusionskanal bei. Beim Cooper-Kanal durchlaufen die Elektronen den Loop in entgegengesetzter Richtung, wodurch die Phasenverschiebung durch das äußere Magnetfeld wirksam ist. Die Zeemanaufspaltung kann dagegen vernachlässigt werden, da im wesentlichen nur Elektronen mit antiparallelem Spin zum Cooper-Kanal beitragen. Die Ursache dafür liegt im Pauli-Prinzip, wodurch sich Elektronen mit gleichem Spin nicht beliebig nahe kommen können [69].

Diffusionskanal

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit im Diffusionskanal ergibt sich nach Al'tshuler und Aronov [70], Finkel'shtein [71] sowie Isawa und Fukuyama [69] zu:

$$\begin{aligned}\Delta\sigma(T) &= \frac{e^2}{4\pi^2\hbar} 0,915 \left(\frac{4}{3} - \frac{3}{2}\tilde{F} \right) \sqrt{\frac{k_B T}{\hbar D}} \\ \tilde{F} &= -\frac{32}{3F} \left(1 + \frac{3F}{4} - \left(1 + \frac{F}{2} \right)^{3/2} \right)\end{aligned}\quad (2.29)$$

Der Term $4/3$ in der Klammer entspricht dem Beitrag des Singulettzustandes, während der zweite Beitrag $3/2\tilde{F}$ von dem Triplettzustand verursacht wird.

Die dimensionslose Größe F kennzeichnet die Wechselwirkung der Elektronen. Diese Konstante enthält sämtliche Wechselwirkungen, wie z.B. die Abstoßung aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung, die Anziehung aufgrund des Austausches von virtuellen Phononen (Supraleitung) aber auch Spin-Wechselwirkung, die zu magnetischen Eigenschaften führen können.

Nach Isawa und Fukuyama [69] ergibt sich F zu:

$$F = 2N(0) \langle V(\vec{p}) \rangle \quad (2.30)$$

mit der Zustandsdichte $N(0)$ an der Fermi-Kante und dem Mittelwert des Streupotentials $\langle V(\vec{p}) \rangle$, das sich mittels der Fouriertransformation aus dem Wechselwirkungspotentialen ergibt.

In einem Metall schirmen die freien Elektronen das elektrische Feld der Ionen ab, so daß das effektive Potential nicht mehr dem langreichweitigen Coulomb-Potential eines freien Ions entspricht. Das Modell der Thomas-Fermi Abschirmung nimmt deshalb statt des Coulomb-Potentials das folgende Potential an [23]:

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} e^{-\chi r} \quad (2.31)$$

mit der Abschirmlänge χ^{-1} und der Dielektrizitätskonstanten im Festkörper ϵ .

Die Fouriertransformierte dieses Potentials, das Streupotential, ergibt sich zu:

$$V(\vec{p}) = \frac{1}{\epsilon} \frac{e^2}{\vec{p}^2 + \chi^2} \quad (2.32)$$

Die Mittelung von $V(\vec{p})$ über alle Werte von \vec{p} mit $0 < |\vec{p}| < 2k_F$ liefert dann das mittlere Streupotential [22]:

$$\begin{aligned} 2N(0) \langle V(\vec{p}) \rangle &= \frac{1}{x^2} \ln(1 + x^2) = F \\ \text{mit } x &= \frac{2k_F}{\chi} \end{aligned} \quad (2.33)$$

Dieser Ausdruck für F entspricht dem doppelten Coulomb Pseudopotential $\mu = F/2$ nach Morel und Anderson [72], das in der Supraleitung der attraktiven Wechselwirkung λ_{ep} entgegenwirkt. Der Wertebereich für F ergibt sich mittels der Gl. 2.34 zu $0 \leq F \leq 1$. Da in vielen Metallen χ^{-1} in derselben Größenordnung wie k_F liegt, sollte in der Praxis der Wertebereich sogar auf $0,5 \leq F \leq 0,9$ eingeschränkt werden können. Diese Einschränkung von F läßt sich jedoch nicht mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung bringen [22]. Eine Ursache für diese Abweichungen ergibt sich nach Al'tshuler und Aronov [15] aufgrund der verwendeten ebenen Wellen zur Herleitung der Gl. 2.34. In stark gestörten Metallen ist jedoch die Elektronenausbreitung nicht mehr mit ebenen Wellen beschreibbar. Weiterhin ist in der Gl. 2.34 nur die repulsive Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt worden. Eine Erweiterung, die die attraktive Wechselwirkung aufgrund eines Austausches virtueller Phononen enthält, führt zu $F = 2(\mu - \lambda_{ep})$ [15]. Das Vorzeichen von F ist damit für Supraleiter negativ und für Normalleiter positiv. Ob der Wert $F = 0$ tatsächlich Normalleiter von Supraleitern trennt oder ob eine weitere Berücksichtigung von zusätzlichen Wechselwirkungen diese Definition von F modifiziert, ist Gegenstand der aktuellen Forschung [21].

Der Einfluß eines äußeren Magnetfeldes auf den Diffusionskanal wurde bereits anschaulich als Zeeman Aufspaltung des Triplettzustandes erklärt. Der Singulettzustand dagegen liefert keinen Beitrag zum Magnetowiderstand. Berechnungen der

Magnetoleitfähigkeit führen nach Lee und Ramakrishnan [73] zu folgender Beziehung:

$$\begin{aligned}
 \Delta\sigma(B) &= -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \frac{\tilde{F}}{2} \sqrt{\frac{k_B T}{2\hbar D}} g_3 \left(\frac{g_{eff} \mu_B B}{k_B T} \right) \\
 g_3(x) &= \int \frac{d^2}{d\Omega^2} (\Omega N(\Omega)) \left(\sqrt{\Omega+x} + \sqrt{|\Omega-x|} - 2\sqrt{\Omega} \right) d\Omega \\
 N(\Omega) &= \frac{1}{e^\Omega - 1} \quad , \quad \Omega = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \\
 g_3(x) &= \begin{cases} \sqrt{x} - 1,3 & \text{für } x \gg 1 \\ 0,053x^2 & \text{für } x \ll 1 \end{cases}
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

Die Theoriekurven für die Magnetoleitfähigkeit nach Gl. 2.34 und der Temperaturabhängigkeit nach Gl. 2.29 sind in den Abb. 2.13 auf S.54 und 2.14 auf S.55 zusammen mit den Beiträgen des Cooper-Kanals dargestellt.

Wie bereits erwähnt, kann der Beitrag des Diffusionskanals als ein Interferenzeffekt verstanden werden. Analog zur Schwachen Lokalisierung zerstört die Spin-Bahn-Streuung die konstruktive Interferenz des Triplettzustandes (Kap. 2.3.1). Der Singulettzustand erfährt keine Beeinflussung durch eine Spin-Bahn-Streuung. In der Literatur existieren aber bisher keine quantitativen Aussagen, wie die Spin-Bahn-Streuzeit die Gleichungen für den Diffusionskanal modifiziert. Von Al'tshuler et al. [15, 16, 74] bzw. von Lee und Ramakrishnan [14] stammt lediglich die Aussage, daß der Magnetowiderstand verschwindet, wenn die folgende Relation erfüllt ist:

$$\begin{aligned}
 g_{eff} \mu_B B &\ll \hbar / \tau_s^* \\
 \text{mit} \quad \frac{1}{\tau_s^*} &= 4 \left(\frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_{so}} \right)
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

und der magnetischen Streuzeit τ_s .

Neben einer Veränderung im Magnetowiderstand sollte sich bei starker Spin-Bahn-Streuung auch der Beitrag des Triplettzustandes zur Temperaturabhängigkeit redu-

zieren. Wie im Fall des Magnetowiderstandes existieren dazu aber ebenfalls keine quantitativen Aussagen in der Literatur. Der Anteil des Cooper-Kanals verringert sich dagegen nur bei Anwesenheit von magnetischen Streuzentren. Ein Einfluß der Spin-Bahn-Streuung ist theoretisch nicht zu erwarten [16].

Cooper-Kanal

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit im Cooper-Kanal ergibt sich nach Al'tshuler et al. [75] und Al'tshuler und Aronov [15] zu:

$$\Delta\sigma(T) = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} 0,915 g(T, B=0) \sqrt{\frac{k_B T}{\hbar D}} \quad (2.36)$$

$$\text{mit} \quad g^{-1}(T, B=0) = \bar{\lambda}^{-1} + \ln\left(\frac{1,13T_0}{T}\right)$$

$$\bar{\lambda} = \begin{cases} > 0 & : \text{ Normalleiter} \\ < 0 & : \text{ Supraleiter} \end{cases} \quad \text{und} \quad T_0 = \begin{cases} T_F & : \text{ Normalleiter} \\ \Theta_D & : \text{ Supraleiter} \end{cases}$$

mit der Debye-Temperatur Θ_D , der Fermi-Temperatur T_F und der Wechselwirkungskonstanten des Cooper-Kanals $\bar{\lambda}$. Wird nur die repulsive Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt, so ergibt sich $\bar{\lambda}$ nach Isawa und Fukuyama [69] zu $\bar{\lambda} = F/2$. Durch eine zusätzliche Berücksichtigung der attraktiven Wechselwirkung folgt nach Fukuyama [76]:

$$\begin{aligned} \bar{\lambda} &= -(\lambda_{ep} - \mu^*) \\ \text{und} \quad \mu^* &= \frac{\mu}{1 + \mu \ln(T_F/\Theta_D)} \end{aligned} \quad (2.37)$$

mit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten λ_{ep} und dem renormierten Coulomb-Pseudopotential μ^* nach Morel und Anderson [72].

Die Magnetoleitfähigkeit ergibt sich nach Al'tshuler et al. [60] zu:

$$\Delta\sigma(B) = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \frac{1}{2\pi} g(T, B) \sqrt{\frac{eB}{\hbar}} \Phi_3\left(\frac{2eDB}{\pi k_B T}\right) \quad (2.38)$$

$$\Phi_3(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{t}}{\sinh^2(t)} \left(1 - \frac{xt}{\sinh(xt)}\right) dt \quad (2.39)$$

$$\Phi_3(x) = \begin{cases} 1,9 & : x \gg 1 \\ 0,33x^{3/2} & : x \ll 1 \end{cases} \quad (2.40)$$

$$\text{mit } g^{-1}(T, B) = \begin{cases} \bar{\lambda}^{-1} + \ln\left(\frac{1,13T_0}{T}\right) & B \ll k_B T / (eD) \\ \bar{\lambda}^{-1} + \ln\left(\frac{k_B T_0}{eDB}\right) & B \gg k_B T / (eD) \end{cases} \quad \text{für}$$

$g^{-1}(T, B)$ wurde nur für die beiden Grenzfälle kleiner bzw. großer Magnetfelder angegeben. McLean und Tsusuki [77] interpolierten die Grenzfälle mit der folgenden Gleichung:

$$g^{-1}(T, B) = \bar{\lambda}^{-1} + \ln\left(\frac{1,13T_0}{T}\right) + \Psi\left(\frac{1}{2}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{eDB}{2\pi k_B T}\right) \quad (2.41)$$

mit $\Psi(x)$ der logarithmischen Ableitung der Gamma-Funktion (Digamma-Funktion).

In Abb. 2.13 und 2.14 ist der Beitrag des Cooper-Kanals für den Magnetowiderstand nach Gl. 2.38 und für die Temperaturabhängigkeit nach Gl. 2.36 dargestellt. Die verwendeten Materialparameter entsprechen denen des in dieser Arbeit untersuchten H_xWO_3 . Es ist zu erkennen, daß der Beitrag des Cooper-Kanals deutlich kleiner ist als der Beitrag des Diffusionskanals. Der Beitrag der EEW zum Magnetowiderstand ist im Vergleich zum Beitrag der WL (Abb. 2.10 für $\tau_{so} \approx 10^{-14}, \dots, 10^{-15}\text{s}$) deutlich geringer. Für die Temperaturabhängigkeit ist der Beitrag des Diffusionskanals mit dem der WL (Abb. 2.9) vergleichbar. Dadurch wird eine rechnergestützte

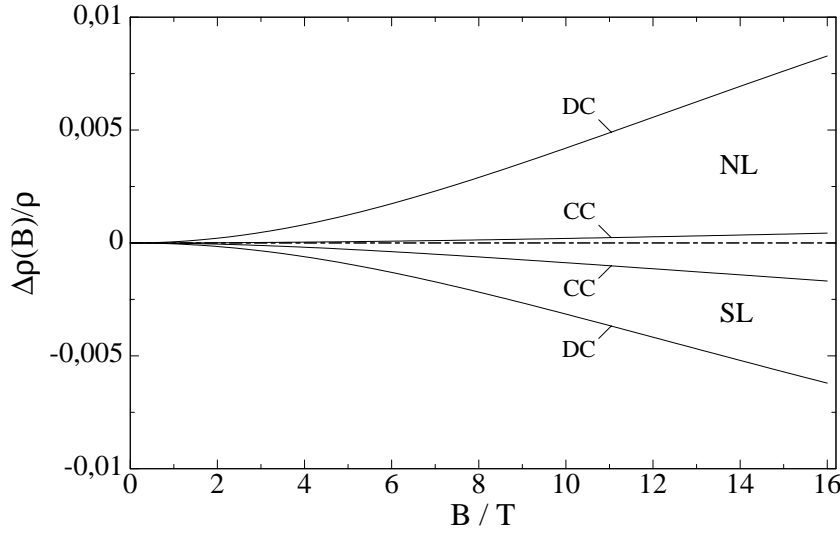


Abb. 2.13: Berechneter Magnetowiderstand der EEW für den Cooper-Kanal (CC) nach Gl. 2.38 und den Diffusionskanal (DC) nach Gl. 2.34; $\rho = 5000\mu\Omega\text{cm}$, $D = 5 \cdot 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ und $g_{\text{eff}} = 2$; für Normalleiter (NL) $\tilde{F} = 0,4$, $\bar{\lambda} = 0,2$ und $T_F = 40000\text{K}$; für Supraleiter $\tilde{F} = -0,3$, $\bar{\lambda} = -0,15$ und $\Theta_D = 300\text{K}$.

Anpassung der experimentellen Daten dieser Arbeit erschwert, da eine Trennung der verschiedenen Beiträge, wie es z.B. für CaAl der Fall ist [20], hier selten möglich ist. Auf die Besonderheiten bei der Anpassung der experimentellen Daten wird in 5.5 eingegangen.

Neben den hier vorgestellten Beiträgen der Schwachen Lokalisierung und der EEW existieren noch zwei weitere Beiträge, der Maki-Thompson- und der Aslamasov-Larkin-Term [21]. Diese beiden Terme beinhalten Korrekturbeiträge zur Leitfähigkeit, die durch die Bildung von Cooper-Paaren oberhalb der Sprungtemperatur entstehen. Für Supraleiter sind diese beiden Beiträge deshalb zusätzlich zu berücksichtigen, während sie in Normalleitern, wie dem hier untersuchten H_xWO_3 , zu vernachlässigen sind.

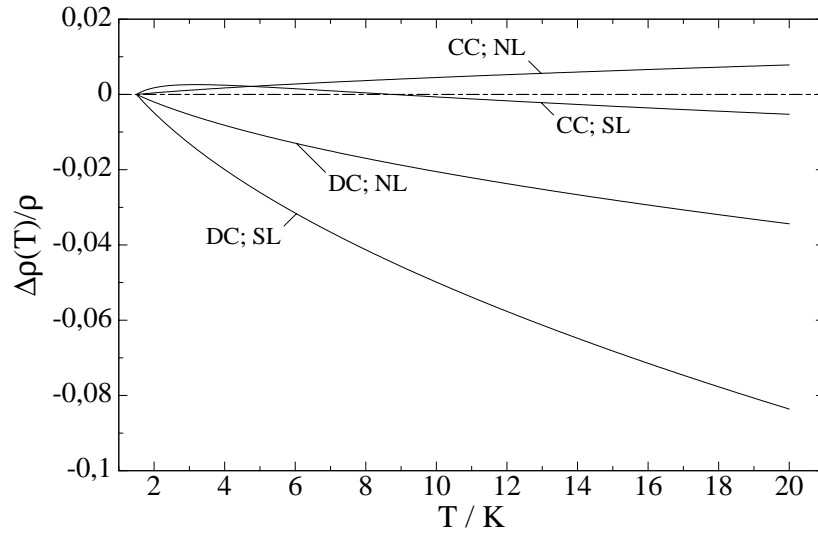


Abb. 2.14: Berechnete Temperaturabhängigkeit der EEW für den Cooper-Kanal (CC) nach Gl. 2.36 und den Diffusionskanal (DC) nach Gl. 2.29; $\rho = 5000\mu\Omega\text{cm}$, $D = 5 \cdot 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ und $g_{\text{eff}} = 2$; für Normalleiter (NL) $\tilde{F} = 0,4$, $\bar{\lambda} = 0,2$ und $T_F = 40000\text{K}$; für Supraleiter $\tilde{F} = -0,3$, $\bar{\lambda} = -0,15$ und $\Theta_D = 300\text{K}$. Referenztemperatur $T = 1,5\text{K}$, wie Abb. 2.9.

2.4 Hopping-Verhalten

Die elektrische Leitfähigkeit von Isolatoren ist mit den thermisch angeregten Ladungsträgern verbunden und kann durch den folgenden Ausdruck beschrieben werden [78]:

$$\sigma(T) = \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + \sigma_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) + \sigma_3 \exp\left(-\frac{E_3}{k_B T}\right) + \sigma_{VRH}(T) \quad (2.42)$$

mit σ_1 , σ_2 und σ_3 als Konstanten und $E_1 > E_2 > E_3$ als Aktivierungsenergien, die den jeweiligen Leitungsprozeß charakterisieren. Die Aktivierungsenergie E_1 wird benötigt, um Elektronen thermisch aus dem Valenz- in das Leitungsband anzuregen. Der Elektronen-Übergang vom unteren ins sogenannte obere Hubbard-Band³ wird durch E_2 bestimmt, während E_3 das Hüpfen von Elektronen zu nächsten Nachbarzuständen (NNH) beschreibt [25, 80, 81, 82]. Der vierte Term σ_{VRH} berücksichtigt das sogenannte Variable-Range-Hopping (VRH).

Aufgrund der großen Bandlücken der Isolatoren von typischerweise einigen Elektronenvolt wird nur bei Temperaturen deutlich oberhalb der Raumtemperatur eine merkliche Anzahl von Elektronen direkt aus dem Valenz- ins Leitungsband angeregt. Bei tiefen Temperaturen kann deshalb dieser Beitrag vernachlässigt werden. Die beiden Energien E_2 und E_3 liegen in derselben Größenordnung und streben bei Annäherung an den MIT gegen Null (Kap. 5.3).

Bei tiefen Temperaturen wird die Leitfähigkeit vom VRH bestimmt. Die Elektronen hüpfen nicht mehr zum nächsten Nachbarplatz, sondern zu weiter entfernten Zuständen, die zum Ausgangszustand energetisch günstiger liegen. Da dieser Leitungsprozeß die im quasi-isolierenden Bereich gewonnenen Ergebnisse dieser Arbeit

³ Das Hubbard-Modell beschreibt den Transfer eines Elektrons zu einem Zustand, der bereits von einem Elektron besetzt ist. Unter bestimmten Bedingungen kann sich dann das Leitungsband in zwei Subbänder aufspalten, die durch eine Energielücke voneinander getrennt sind. Im Falle des NiO führt dieses zu einem antiferromagnetischen Grundzustand [79].

bestimmt, wird im folgenden ein kurzer Überblick über die wichtigsten Aussagen des VRH im Hinblick auf die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit gegeben. Für eine weiterführende Betrachtung sei auf die zahlreichen Publikationen verwiesen [8, 9, 10].

Zur Ableitung der Temperaturabhängigkeit werden zwei lokalisierte Zustände in der Nähe der Fermi-Energie (E_F) betrachtet, von denen der eine besetzt ist. Die beiden Niveaus sind räumlich durch die Distanz R und energetisch durch ΔE getrennt (Abb. 2.15).

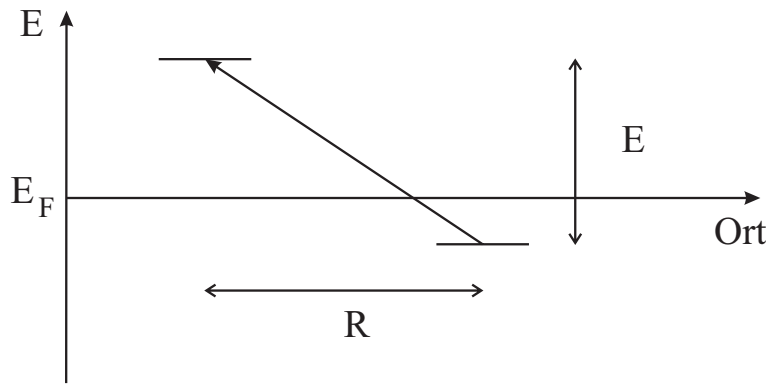


Abb. 2.15: Elektronen-Übergang im Hopping-Modell zwischen zwei Zustände nahe E_F , die räumlich durch R und energetisch durch ΔE getrennt sind.

Damit das Elektron von dem besetzten in den unbesetzten Zustand tunneln kann, muß die Energiedifferenz ΔE der beiden Zustände durch ein Phonon ausgeglichen werden. Es ergibt sich dann die folgende Proportionalität für die Leitfähigkeit:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{2R}{a_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.43)$$

Der erste Exponentialterm gibt die Tunnelwahrscheinlichkeit für das Elektron unter der Voraussetzung an, daß alle lokalisierten Zustände denselben Bohrschen Radius a_B (Gl. 2.4) besitzen. Der zweite Exponentialterm, der Boltzmannfaktor, ist ein Maß für die Existenz eines Phonons mit der benötigten Energie ΔE .

Ist die Temperatur hoch genug, so daß $k_B T > \Delta E$ gilt, so ist der Boltzmannfaktor annähernd gleich Eins. Der erste Exponentialterm der Gl. 2.43 wird maximiert, indem der zu durchtunnelnde Radius minimiert wird, d.h. es finden nur Übergänge zwischen nächsten Nachbarzuständen statt (NNH).

Nimmt die Temperatur ab, so wird der Boltzmannfaktor kleiner. Da jetzt nicht mehr ausreichend viele Phononen mit einer großen Energie zur Verfügung stehen, ist es günstiger, nicht mehr zu nächsten Nachbarzuständen zu tunneln, sondern zu weiter entfernten Zuständen, deren Energie näher an der des Ausgangszustandes liegt. Dieses Modell des VRH wurde von Mott [7] eingeführt und wird deshalb auch als Mott-Hopping bezeichnet. Um den idealen Abstand R in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen, muß die Summe der beiden Exponenten von Gl. 2.43 optimiert werden:

$$-\frac{2R}{a_B} - \frac{\Delta E}{k_B T} \stackrel{!}{=} \max. \quad (2.44)$$

Damit mindestens ein Zustand mit dem räumlichen Abstand R' und dem energetischen Abstand $\Delta E'$ existiert, muß zudem die folgende Gleichung gelten:

$$1 = \frac{4\pi}{3} R^3 \Delta E N(E_F) \quad (2.45)$$

Wird die Gl. 2.45 nach ΔE aufgelöst, in 2.44 eingesetzt und anschließend das Maximum in Abhängigkeit von R berechnet, so ergibt sich der folgende optimale Wert R_{opt} für die zu durchtunnelnde Strecke zu:

$$R_{opt} = \left[\frac{9a_B}{8\pi N(E_F)k_B T} \right]^{\frac{1}{4}} \propto a_B \left(\frac{T_0^{Mott}}{T} \right)^{(1/4)} \quad (2.46)$$

mit

$$T_0^{Mott} = \left[\frac{\beta^4}{N(E_F)k_B a_B^3} \right] \quad (2.47)$$

Dabei ist β ein numerischer Wert, der von verschiedenen Autoren zu $\beta \approx 1,84 - 2,15$ bestimmt wurde [7, 83, 84, 85].

Das Einsetzen der Gl. 2.46 in 2.45 liefert damit eine optimale Energiedifferenz ΔE_{opt} :

$$\Delta E_{opt} = \left[\frac{2}{9\pi N(E_f)} \right]^{\frac{1}{4}} \left[\frac{k_B T}{a_B} \right]^{\frac{3}{4}} \propto k_B T \left(\frac{T_0^{Mott}}{T} \right)^{(1/4)} \quad (2.48)$$

Die optimalen Werte aus Gl. 2.46 und 2.48 ergeben dann zusammen mit der Gl. 2.43:

$$\sigma \propto \exp \left(- \left[\frac{T_0^{Mott}}{T} \right]^{\frac{1}{4}} \right) \quad (2.49)$$

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur kann zu dem folgenden Ausdruck verallgemeinert werden [9]:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T^s} \exp \left(- \left[\frac{T_0^{Mott}}{T} \right]^c \right) \quad (2.50)$$

mit $c = 1/(dim + 1)$ und der Dimension des Systems dim . Da in den Experimenten i. allg. T_0^{Mott} sehr groß ist, ca. 10^4 K verglichen mit der Meßtemperatur von $T \approx 10$ K, wird der Faktor $1/T^s$ gegenüber dem Exponentialterm häufig vernachlässigt. Nach Castner [78] ergibt sich für ein Material mit einer isotropen Einhüllenden der Wellenfunktion (Kap. 2.2) $s = -1/4$, während für eine anisotrope Einhüllende, wie sie z.B. beim Ge oder beim Si vorkommt, $s = -3/8$ gilt. Bleibaum et al. [13] berechneten s zu $s = 3/4$, Allen et al. [86] bestimmten s zu $s = 1/2$. Efros et al. [8] ermittelten mit Hilfe der Perkolationstheorie $s = 1/4$. Angrinskaya et al. [87] wiesen darauf hin, daß nur die Berechnungen von Efros et al. selbstkonsistent sind, weshalb nach ihrer Meinung dieser Wert von $s = 1/4$ verwendet werden muß.

Bei zusätzlicher Betrachtung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen entsteht in der Nähe der Fermikante eine Lücke in der Zustandsdichte $N(E) = N_0[(E - E_F)/E_F]^2$ mit der Zustandsdichte ohne Coulomb-Wechselwirkung

N_0 . Damit ist die konstante Zustandsdichte, die für die Herleitung der Gl. 2.45 vorausgesetzt wurde, nicht mehr gegeben.

Die Ursache für diese Lücke läßt sich folgendermaßen veranschaulichen [8, 10, 82]. Ein System aus lokalisierten Elektronen befindet sich im Grundzustand. Dann sind alle Zustände, die eine Energie kleiner als die Fermi-Energie E_F besitzen, besetzt. Die Energie, die für den Übergang vom besetzten Zustand i mit $E_i < E_F$ in den unbesetzten Zustand j mit $E_j > E_F$ benötigt wird, ist:

$$E_{ges} = -E_i + E_j - \frac{e^2}{\epsilon r_{ij}} \quad (2.51)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ und dem Abstand r_{ij} zwischen beiden Zuständen. Der letzte Term beinhaltet die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Die Energie um ein Elektron vom Platz i ins Unendliche zu überführen beträgt $-E_i$. Für den Transfer eines Elektrons aus dem Unendlichen an den Platz j wird die Energie E_j frei, wobei vorausgesetzt wurde, daß der Platz i besetzt ist. Da er aber leer ist, entspricht er einem Loch, das eine zusätzliche Anziehung $-e^2/\epsilon r_{ij}$ auf das Elektron am Platz j ausübt.

Da sich das System vor dem Elektronentransfer im Grundzustand befand, muß $E_{ges} \geq 0$ sein. Liegen die beiden Plätze i und j in einem Energieintervall $[E_F + E/2, E_F - E/2]$ um E_F , so ergibt sich $E_j - E_i < E$. Damit also $E_{ges} > 0$ ist, muß der räumliche Abstand r_{ij} größer als $e^2/\epsilon E$ sein. Dieses bedeutet, daß die Anzahl der Zustände $g(E)$ in diesem Intervall nicht größer als $\epsilon^3 E^3/e^6$ sein kann. Für die Zustandsdichte $N(E) = dg(E)/dE$ folgt damit, daß $N(E) \leq \epsilon^3 E^2/e^6$ ist. Es existiert also eine parabolische Coulomb-Lücke um die Fermi-Energie aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Berechnungen von Efros et al. [88] zeigen, daß sich die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei Anwesenheit einer Coulomb-Lücke analog zur Gl. 2.50 darstellen läßt. Diese Art der Hopping-Leitfähigkeit wird auch als Efros-Shklovskii-

Variable-Range-Hopping (ES-VRH) bezeichnet.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T^s} \exp \left(- \left[\frac{T_0^{ES}}{T} \right]^c \right) \quad (2.52)$$

mit $c = 1/2$ und $T_0^{ES} \approx 2,8e^2/(k_B \epsilon a_B)$. Für den Faktor s existieren in der Literatur, wie im Mott-VRH Fall, eine Reihe von unterschiedlichen Aussagen. Nach Castner [78] sollte $s \approx 1/2$ betragen, während Allen et al. [86] $s = 1$ berechneten. Der Wert, der von Efros et al. [87] angegeben wurde, beträgt $s = 1/2$ und ist selbstkonsistent ermittelt worden.

Die optimalen Werte für die zu durchtunnelnde Strecke R_{opt}^{ES} und die dabei aufzubringende Energie ΔE_{opt}^{ES} ergeben sich analog zu den Gl. 2.46 und 2.48:

$$R_{opt}^{ES} \propto a_B \left(\frac{T_0^{ES}}{T} \right)^{(1/2)} \quad (2.53)$$

$$\Delta E_{opt}^{ES} \propto k_B T \left(\frac{T_0^{ES}}{T} \right)^{(1/2)} \quad (2.54)$$

Um Aussagen über den Übergang vom Mott- zum ES-VRH treffen zu können, müssen die charakteristischen Temperaturen T_0^{Mott} und T_0^{ES} in bezug zu der Meßtemperatur T und der Größe der Energielücke in der Zustandsdichte gesetzt werden [78]. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen besitzt nur einen merklichen Einfluß in der Nähe des MIT, da dann die Elektronenkonzentration ausreichend groß ist. Ist die Mottsche Hoppingenergie ΔE_{opt} (Gl. 2.48) größer als die Coulomb-Lücke, so ist kein Einfluß der veränderten Zustandsdichte zu erwarten. Castner [78] schätzte die Temperatur T zu $T < T_0^{ES}/25 \approx T_0^{Mott}/2000$ ab, unterhalb der das ES-VRH zu beobachten sein sollte.

Mit der Annäherung an den MIT vergrößert sich der Bohrsche Radius a_B , da die Dielektrizitätskonstante ϵ gegen Unendlich strebt [78] (Kap. 2.2.1). Sowohl T_0^{Mott} als auch T_0^{ES} sind proportional zu a_B^{-c} mit $c > 0$, so daß beide mit anwachsendem

a_B kleiner werden. Eine experimentelle Beobachtung des ES-VRH wird dadurch erschwert. Für z.B. SiAs mit einer Dotierungskonzentration von $n = 0,96n_c$ ergibt sich $T_0^{Mott} \approx 1\text{K}$ und $T_0^{ES} \approx 12,5\text{mK}$ [89]. Um bei dieser Probe das ES-VRH beobachten zu können, müßten nach der obigen Abschätzung die Messungen bei Temperaturen $T \leq 0,5\text{mK}$ durchgeführt werden.

2.4.1 Magnetowiderstand

Klassischer Magnetowiderstand im Hopping Modell

Der Einfluß des Magnetfeldes auf den Hopping Leitungsmechanismus wurde von Shklovskii et al. [8] mit Hilfe der Perkolationstheorie behandelt. Der theoretisch ermittelte positive Magnetowiderstand wurde an zahlreichen Materialien experimentell verifiziert [8, 9, 10].

Durch den Einfluß des Magnetfeldes verringert sich der Bohrsche Radius a_B der Störstellenniveaus folgendermaßen:

$$a_B(B) = \frac{\hbar}{\sqrt{2m^*E_B(B)}} \quad (2.55)$$

mit der Grundzustandsenergie des Störstellenelektrons E_B .

Da $E_B(B)$ mit steigendem Magnetfeld zunimmt, schrumpft der Bohrsche Radius. Damit verringert sich die Überlappung der Zustände (Gl. 2.43) und der Widerstand steigt an. Der Magnetowiderstand $(\rho(B) - \rho(0))/\rho(B)$ ist also positiv [8, 10, 9].

Für kleine Magnetfelder ergibt sich der Magnetowiderstand im Mott-VRH Fall zu [8, 90]:

$$\rho(B) = \rho_0 \exp \left(t_{\frac{1}{4}} \frac{e^2 B^2 a_B^4}{\hbar^2} \left[\frac{T_0^{Mott}}{T} \right]^{\frac{3}{4}} \right) \quad (2.56)$$

mit der in Gl. 2.50 angegebenen Größe T_0^{Mott} , und einer Konstanten $t_{\frac{1}{4}} = 5/2016$.

Für große Magnetfelder dagegen ergibt sich folgende Beziehung:

$$\rho(B) = \rho_0 \exp \left(\left[\frac{T_0^{Mott}(B)}{T} \right]^{\frac{1}{3}} \right) \quad (2.57)$$

mit

$$T_0^{Mott}(B) \approx \frac{2,1eB}{N(E_F)\hbar k_B a_B(B)} \quad (2.58)$$

Der Bereich des kleinen Magnetfeldes ist von dem des großen durch ein kritisches Magnetfeld B'_c getrennt, das sich durch den Vergleich der beiden Exponenten von Gl. 2.56 und 2.57 ergibt:

$$B'_c \approx 23 \frac{\hbar}{ea_B^2} \left[\frac{T}{T_0^{Mott}} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (2.59)$$

mit der Zustandsdichte an der Fermi-Kante $N(E_F)$ und der Voraussetzung, daß $a_B(B) \approx a_B$ ist.

Analog zu dem Mott-VRH Magnetowiderstand läßt sich der ES-VRH Magnetowiderstand angeben. Nach Shklovskii und Efros [8] gilt für kleine Felder:

$$\rho(B) = \rho_0 \exp \left(t_{\frac{1}{2}} \frac{e^2 B^2 a_B^4}{\hbar^2} \left[\frac{T_0^{ES}}{T} \right]^{\frac{3}{2}} \right) \quad (2.60)$$

mit $t_{\frac{1}{2}} \approx 0,0015$

Für große Felder ergibt sich nach Tokumoto et al. [90]:

$$\rho(B) = \rho_0 \exp \left(\left[\frac{T_0^{ES}(B)}{T} \right]^{\frac{3}{5}} \right) \quad (2.61)$$

$$T_0^{ES}(B) \approx 3,17 \frac{e^2}{k_B \epsilon} \left(\frac{eB}{\hbar a_B(B)} \right)^{(1/3)} \quad (2.62)$$

Das Magnetfeld, das die beiden Grenzfälle trennt, ergibt sich analog zum Mott-VRH zu:

$$B'_c \approx 38,6 \frac{\hbar}{e a_B^2} \left[\frac{T}{T_0^{ES}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.63)$$

Negativer Magnetowiderstand im Hopping Modell

Neben dem oben angesprochenen positiven Magnetowiderstand wird jedoch zusätzlich in einigen Systemen ein negativer Magnetowiderstand bei kleinen Feldstärken beobachtet. Die Ursache für die Zunahme der Leitfähigkeit unter Einfluß eines Magnetfeldes ist bisher noch nicht eindeutig geklärt. In der Literatur werden verschiedene Modelle zur Erklärung dieses Verhaltens diskutiert [91, 9, 92, 93, 94]. Es hat sich herausgestellt, daß das von Nguyen et al. [9, 11, 12] entwickelte Quanteninterferenzmodell die experimentellen Daten dieser Arbeit am besten beschreibt, weshalb an dieser Stelle auf die Diskussion der anderen Modelle verzichtet wird.

Das Quanteninterferenzmodell beruht auf der Überlagerung der Elektronen-Wellenfunktionen für verschiedene Wege, um von dem Ausgangszustand 1 in den Endzustand 2 zu tunneln (Abb. 2.16). Für den VRH-Fall ist die zu durchtunnelnde Strecke größer als der mittlere Abstand der Zustände in der Nähe der Fermi-Energie (Gl. 2.46). Diese Zustände, die entlang der Tunnelstrecke liegen, sind energetisch so ungünstig, daß sie keine möglichen Endzustände für das Elektron sind. Sie beeinflussen den Tunnelprozeß, indem sie als Streuzentren wirken, an denen das Elektron elastisch gestreut werden kann. Damit existieren mehrere Wege, um vom Ausgangspunkt 1 zum Endpunkt 2 zu gelangen. Der Unterschied zu den im vorherigen Kapitel behandelten QC besteht darin, daß die elastisch gestreuten Wellen keine

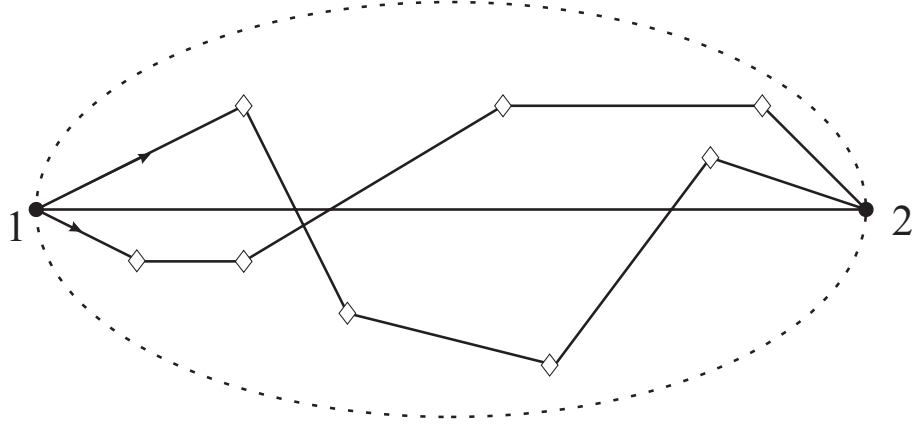


Abb. 2.16: Mögliche Tunnelwege eines Elektrons zwischen zwei Zuständen 1 und 2. Die Rauten(\diamond) kennzeichnen Streuzentren für das tunnelnde Elektron. Die gestrichelten Linien begrenzen den Bereich, in dem alle "wichtigen" Wege liegen (nach [9]).

ebenen Wellen sind, sondern die Amplituden mit zunehmendem Abstand exponentiell kleiner werden. Dieser Abfall bewirkt, daß nur vorwärtsgerichtete Streuungen berücksichtigt werden müssen, da eine Rückstreuung die Tunnelstrecke soweit verlängern würde, daß die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozeß verschwindend gering ist. Die Gesamtwellenfunktion Ψ für einen Übergang von 1 nach 2 ergibt sich dann zu [9]:

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi^0 + \sum_i \frac{\mu_i \Psi^0}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_i|} \exp\left(-\frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_2|}{a_B}\right) + \dots \\ &= \sum_{\Gamma} J_{\Gamma} \Psi^0 = J \Psi^0\end{aligned}\tag{2.64}$$

mit der Wellenfunktion Ψ^0 für den direkten Übergang von 1 nach 2, der Position \vec{r}_2 des Endzustandes 2, der Position \vec{r}_i des Streuzentrums i , dem Index Γ für verschiedene Wege, dem Bohrschen Radius a_B und der Streuamplitude μ_i des i -ten Streuzentrums:

$$\mu_i = \frac{8\pi a_B E_i}{E_1 - E_i} \quad (2.65)$$

mit der Energie E_1 des Ausgangszustandes und der Energie E_i des Endzustandes. Da der Nenner sowohl positiv als auch negativ sein kann, kann J_Γ auch beide Vorzeichen aufweisen.

Während in Metallen die Wahrscheinlichkeiten direkt addiert werden, sind im Hopping-Fall aufgrund der Perkolationstheorie die Logarithmen der Wahrscheinlichkeiten die entscheidenden Größen. Für zwei Wege J_1 und J_2 muß deshalb $\ln |J_1 + J_2|$ betrachtet werden. Diese Art der Mittelung bevorzugt Wege, für die $J_1 \approx -J_2$ gilt, da dann der Logarithmus gegen unendlich strebt. Dieses entspricht einer destruktiven Interferenz für die Übergangswahrscheinlichkeit.

Ein äußeres Magnetfeld führt zu einer Phasenverschiebung zwischen diesen beiden Wegen von $\exp(i\phi)$ mit $\phi = \Phi/\Phi_0$ (Gl. 2.23), dem magnetischen Fluß Φ , durch die von den beiden Wegen gebildete Fläche und dem elementaren magnetischen Flußquant Φ_0 . Dieser Phasenfaktor führt zu einer Unterdrückung der destruktiven Interferenz und erhöht damit die Hopping-Wahrscheinlichkeit, wodurch die Leitfähigkeit ansteigt. Der Magnetowiderstand ist also negativ.

Die Existenz dieses Interferenzeffektes wurde durch die Messung des Aharonov-Bohm-Effektes bestätigt. Poyarkov et al. [95] untersuchten den Magnetowiderstand eines quasi-isolierenden 2-dimensionalen PbTe-Films, dessen Geometrie der eines Netzes entsprach. Der experimentell bestimmte Magnetowiderstand wies Oszillationen auf, deren Frequenz von der Fläche einer Netzmasche bestimmt wurde.

Von Nguyen et al. wurde keine geschlossene Gleichung für den negativen Magnetowiderstand angegeben. Für kleine Magnetfelder, für die das Schrumpfen der Elektronenwellenfunktion durch das äußere Feld vernachlässigt werden kann, ergibt sich der Logarithmus der Magnetoleitfähigkeit zu [9]:

$$\ln \left(\frac{\sigma(B)}{\sigma(B=0)} \right) \propto B \quad (2.66)$$

Da die Magnetoleitfähigkeit zeitumkehrinvariant ist, muß sie, zumindest für sehr kleine Felder, proportional zum Quadrat des Magnetfeldes sein. Von Sivan et al [96] und Entin-Wohlman et al. [97] wurde dieser quadratische Zusammenhang auch für den Interferenzeffekt im Hopping-Fall theoretisch bestimmt. Die lineare Magnetoleitfähigkeit der Gl. 2.66 ist also für sehr kleine Magnetfelder durch eine quadratische Abhängigkeit zu ersetzen:

$$\ln \left(\frac{\sigma(B)}{\sigma(B=0)} \right) \propto B^2 \quad (2.67)$$

Für große Magnetfelder sättigt die logarithmische Magnetoleitfähigkeit, da alle destruktiven Interferenzen durch das äußere Feld zerstört worden sind [9].

Von Schirmacher [98] und Bleibaum et al. [99, 100, 101] wurde ebenfalls der Einfluß von Streuzentren auf die Hopping-Wahrscheinlichkeit berechnet. Sie verwendeten dazu anstelle der von Nguyen et al. benutzten Perkolationstheorie die Methode der Effektiven-Medium-Approximation. Ferner beschränkten sie sich auf ein 3-Platz Modell, indem zwischen dem Ausgangs- und Endzustand nur ein Streuzentrum liegt. Dieses entspricht auch der Situation, wie sie bei vielen Experimenten vorliegt [98].

Nach Bleibaum et al. [99, 100, 101] ergibt sich die Magnetoleitfähigkeit für das Mott-VRH für den Fall, daß der Probenstrom senkrecht zum Magnetfeld fließt, zu:

$$\sigma(B) \propto \int_0^\infty dr_3 e^{-r_3} \int_0^1 dr_1 \int_0^{r_1} dr_2 (1-r_1)(r_1-r_2)r_2 r_1^3 g \left(\frac{eB\vartheta^{3/2}\xi^2 \sqrt{r_1 r_2 (r_1-r_2) r_3}}{\sqrt{2}\hbar} \right) \quad (2.68)$$

mit

$$g(x) = 3 \frac{\cos(x) - (1-x) \sin(x)}{2x^2} - 1,$$

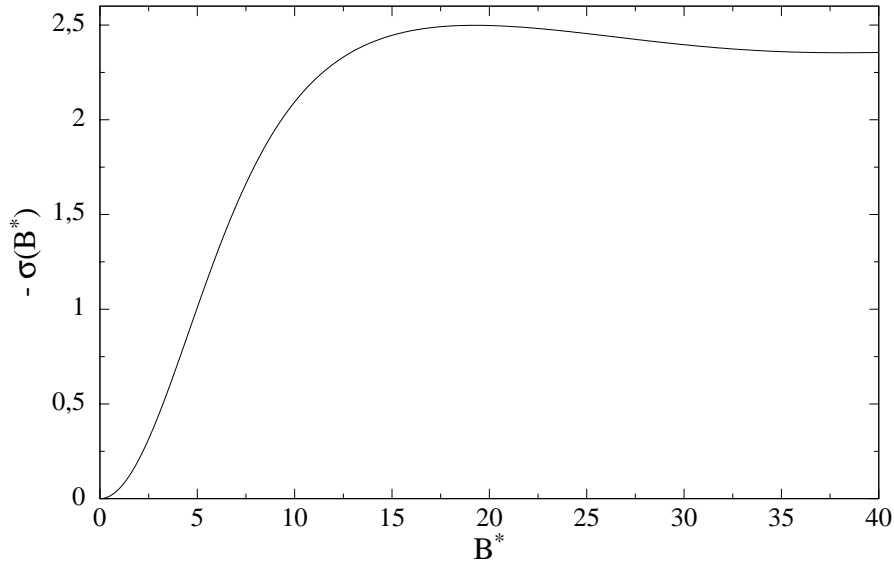


Abb. 2.17: Negative Magnetoleitfähigkeit mit dem Argument B^* der g-Funktion nach Gl. 2.68.

sowie mit der Lokalisierungslänge ξ und $\vartheta = (T_0^{Mott}/T)^{1/4}$.

Das Dreifach-Integral in Gl. 2.68 ist nicht geschlossen lösbar. Eine numerische Auswertung liefert die in Abb. 2.17 dargestellte Magnetoleitfähigkeit.

Für kleine Magnetfelder ist die Magnetoleitfähigkeit proportional zu $\sigma(B)/\sigma \propto \vartheta^4 B^2 \propto T^{-1} B^2$ und geht dann in einen linearen Bereich über. Für große Felder sättigt schließlich die Magnetoleitfähigkeit. Dieser Verlauf entspricht den von Nguyen et al. ermittelten Ergebnissen (Gl. 2.66).

3. MATERIALEIGENSCHAFTEN

Die physikalischen Eigenschaften der Übergangsmetalloxide (ÜMO) werden durch die Herstellungsbedingungen beeinflusst, so daß die experimentellen Ergebnisse, die an unterschiedlich hergestellten Proben gewonnen wurden, häufig nicht vergleichbar sind. Für die Herstellung von ÜMO-Filmen existieren verschiedene Methoden, wie z.B. Sublimation, Sputtern oder das Sol-gel-Verfahren. Zusätzlich sind weitere Herstellungsparameter, wie z.B. Substrattemperatur oder Restgasdruck und -zusammensetzung zu berücksichtigen, die zu anderen Filmstrukturen und damit zu unterschiedlichen Eigenschaften der Filme führen [102].

Im folgenden wird auf die grundlegenden Eigenschaften des Bulk-Materials eingegangen, um anschließend die Unterschiede zu den in dieser Arbeit verwendeten sublimierten Filmen aufzuzeigen.

3.1 Kristallines Wolframtrioxid

Die ideale Kristallstruktur des Wolframtrioxids sollte die in Abb. 3.1 dargestellte kubische ReO_3 -Struktur sein [103]. Sie setzt sich aus WO_6 -Oktaedern zusammen, die sich an den Ecken berühren. Das Wolfram gibt dabei seine äußeren sechs Elektronen ab und liegt in einem W^{+6} -Zustand vor.

Diese ideale kubische Anordnung wird aber aufgrund von antiferroelektrischen Verschiebungen der Wolframatome und gegenseitiger Verdrehung der Sauerstoff-Oktaeder zueinander nicht beobachtet. Die Stärke dieser Abweichung ist temperaturabhängig, so daß das Wolframtrioxid eine Reihe von Strukturänderungen im

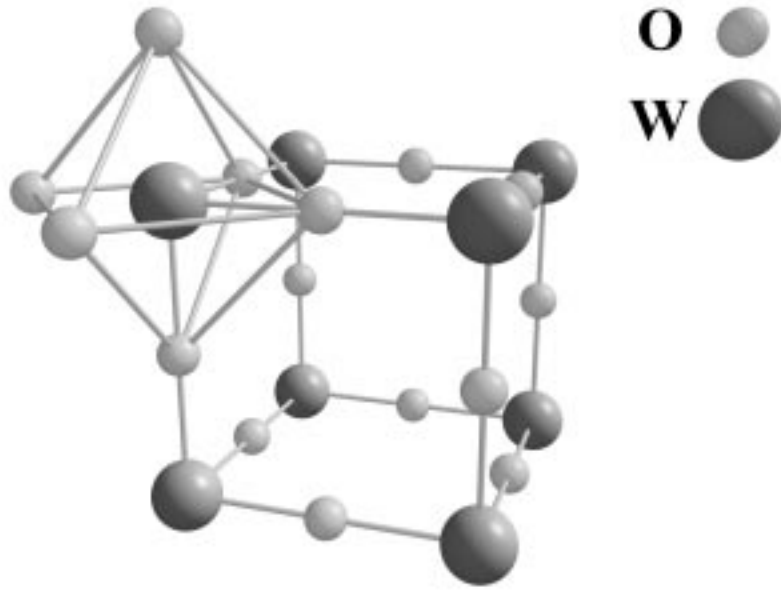


Abb. 3.1: Die ideale kubische Kristallstruktur des WO_3 bestehend aus WO_6 -Oktaedern.

Bereich von 900°C bis -189°C durchführt [104].

Wolframtrioxid neigt zur Bildung von nicht-stöchiometrischem WO_{3-z} , wodurch mit zunehmendem z immer mehr Oktaeder an den Kanten anstelle der Ecken miteinander verbunden sind [105]. Solch ein Sauerstoffdefizit kann durch Tempern bei mehreren hundert Grad Celsius in einer sauerstoffarmen Atmosphäre erzeugt werden. Die anfänglich gelbe Probe weist mit zunehmendem z eine dunkelblaue, metallisch glänzende Färbung auf. Auch die spezifische Leitfähigkeit nimmt mit zunehmendem Sauerstoffdefizit zu, bis aus dem quasi-isolierendem WO_3 bei $z \approx 0,1$ ein Metall wird [105]. Diese Änderung wird durch die mit zunehmendem Sauerstoffdefizit verstärkte Bildung von W^{+5} -Zuständen erklärt [102].

Die offene Struktur des WO_3 mit dem relativ großen Zwischengitterplatz in der Kubusmitte (Abb. 3.1) bietet die Möglichkeit einer Dotierung mit Fremdatomen. Wird die Dotierung mit Alkalimetallen bzw. Wasserstoff durchgeführt, so geben diese Elemente ihr äußeres Elektron an das ÜMO ab, wodurch sich ebenfalls W^{+5} -Zustände

bilden [102]. Die so entstandenen Materialien, z.B. Na_xWO_3 , werden aufgrund ihres metallischen Glanzes als Bronzen bezeichnet, wobei der Dotierungsgrad x beliebige Werte zwischen Null und Eins annehmen kann. Die Dotierung führt auch zu einer Änderung der Kristallstruktur, die von der zudotierten Atomsorte und dem Dotierungsgrad abhängt [106]. Neben diesen Änderungen nimmt, analog zur Zunahme der Sauerstoffdefizites im WO_{3-z} , die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Dotierungskonzentration zu [107, 108], bis bei $x \approx 1$ eine mit Kupfer vergleichbare Leitfähigkeit erreicht wird [109, 110].

Die Natur des mit steigender Dotierung stattfindenden Metall-Isolator-Überganges (MIT) ist bis heute noch nicht endgültig geklärt. Die Interpretation als Anderson Übergang, wie von Mott vorgeschlagen [33], ist nicht mit den experimentellen Befunden in Einklang zu bringen. Tunnelspektroskopie [111, 112, 113] und Photoelektronen-Spektroskopie [109, 114] zeigen, daß nahe der Fermienergie ein Pseudogap, sowohl im metallischen als auch im quasi-isolierenden Bereich existiert. Die Natur dieses Gaps ist bisher noch nicht vollständig verstanden. Es existieren jedoch verschiedene Modelle bzw. Rechnungen, die im wesentlichen eine Elektronen-Korrelation als Ursache annehmen [109, 115, 114, 116, 117].

3.2 Wolframtrioxid-Filme

Die Sublimation von Wolframtrioxid-Pulver bei $T_{sub} \approx 1200^\circ\text{C}$ ist das am häufigsten angewandte Verfahren zur Herstellung von Filmen. Für die Substrattemperatur werden verschiedene Temperaturen von Raumtemperatur bis zu einigen hundert Grad Celsius gewählt. Auch variieren die Zusammensetzung und der Druck der Atmosphäre, unter der die Filme hergestellt werden. Somit ergeben sich je nach Herstellungsparametern Filme mit unterschiedlichen Eigenschaften.

3.2.1 Struktur

Filme, die mit einer Substrattemperatur zwischen Raumtemperatur und $T \approx 350^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, sind amorph¹. Erst bei höheren Substrattemperaturen oder durch anschließendes Tempern bei ca. 350 bis 400°C kristallisieren die Filme. Diese so hergestellten polykristallinen Filme weisen jedoch eine gewisse Vorzugsorientierung auf [5, 118].

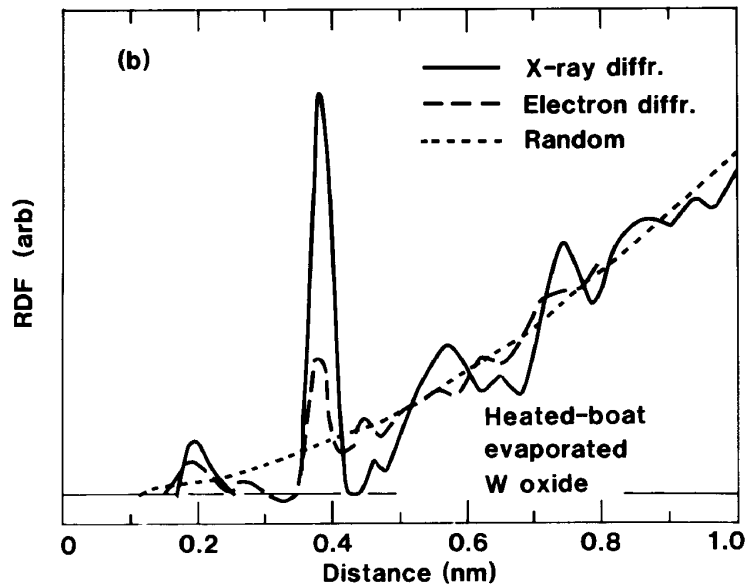


Abb. 3.2: Radiale Verteilungsfunktion von sublimiertem WO_3 nach [119]. Der W-O Abstand beträgt ungefähr 0,2 nm und der W-W Abstand ungefähr 0,39 nm.

Die Struktur der amorphen Filme ist jedoch nicht als ideal amorph anzusehen, da eine gewisse Nahordnung existiert. Deshalb werden diese Proben im folgenden auch als quasiamorph bezeichnet. Die Messung der radialen Verteilungsfunktionen zeigt deutlich diese Nahordnung, die sich von der Zufalls-Verteilung für eine ideale amorphe Systeme, in Abb. 3.2 mit Random gekennzeichnet, unterscheidet [119]. Erst für

¹ Amorph bedeutet hier, daß die Röntgenstrukturuntersuchungen keine charakteristischen Peaks eines kristallinen Materials aufweisen.

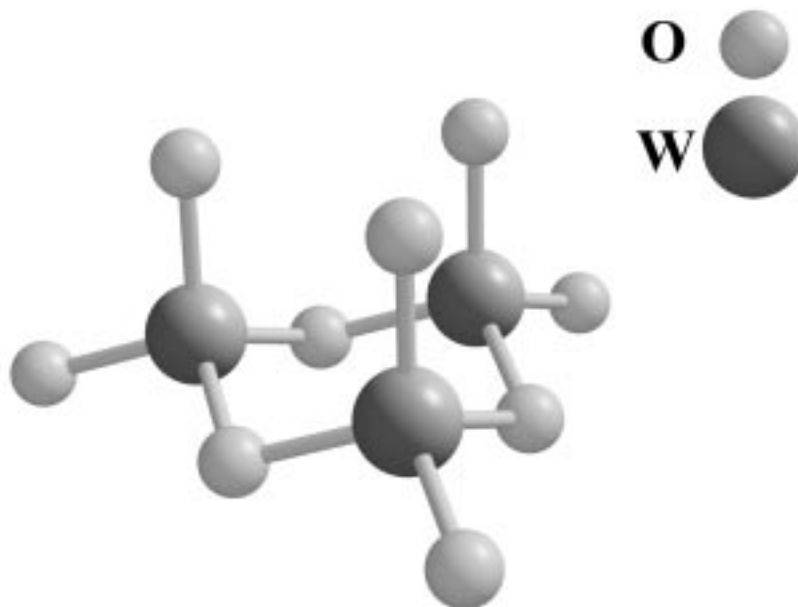


Abb. 3.3: Strukturmodell von W_3O_9 , dem Hauptbestandteil der Gasphase.

größere Abstände nähert sich die radiale Verteilungsfunktion des WO_3 der Zufalls-Verteilungsfunktion an.

Bereits während der Sublimation ist eine Nahordnung in Form einer W_3O_9 -Struktur (Abb. 3.3) vorhanden. Diese wurde mittels massenspektroskopischer Untersuchungen als der Hauptbestandteil der Gasphase ermittelt [120]. Nach Arnoldussen [121] sind die quasiamorphen Filme aus diesen W_3O_9 -Strukturen aufgebaut und durch Wasserbrücken verbunden. Dieses Modell gibt jedoch die experimentellen Ergebnisse über die vorhandene Nahordnung nicht ausreichend wieder.

Nanba und Yasui [122] haben für verschiedene Anordnungen von WO_6 -Oktaedern die Radiale Verteilungsfunktion berechnet und diese mit den Meßergebnissen verglichen. Die Struktur, die die experimentellen Ergebnisse am besten wiedergibt, ist eine hexagonale Anordnung der Oktaeder (Abb. 3.4). Mit zunehmender Substrattemperatur ist eine Vergrößerung der räumlichen Ausdehnung der Cluster verbunden. Dieses wurde durch experimentelle Messungen mittels TEM (Transmissions

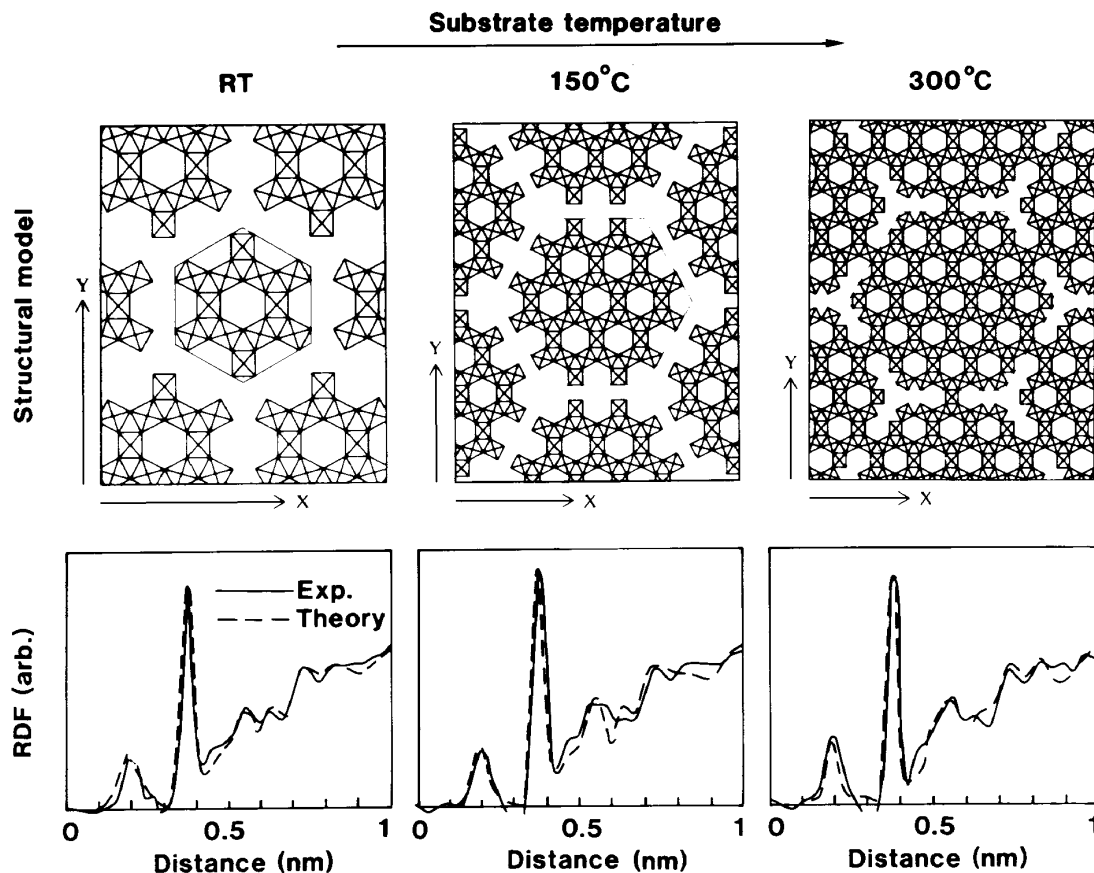


Abb. 3.4: Hexagonales Strukturmodell für WO_3 Filme nach [122]. Die verwendeten WO_6 -Oktaeder (Abb. 3.1) sind in Draufsicht dargestellt, so daß die 4-zählige Symmetrie sichtbar ist. Mit zunehmender Substrattemperatur nimmt die Clustergröße zu. Die Länge des X bzw. Y-Richtungspfeiles, die an den Strukturmodellen eingezeichnet sind, entspricht jeweils 2nm.

Elektronenmikroskopie) gezeigt [102].

Die Existenz von Wasser in den Filmen läßt sich mittels Raman-Spektroskopie [123, 124] bzw. quantitativ mit einer nuklearen Reaktionsanalyse $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ nachweisen [125, 126]. Das Wasser wird direkt beim Aufdampfen in die Struktur eingebaut und stammt entweder aus dem verwendeten ÜMO-Pulver oder ist Bestandteil der Restgasatmosphäre. Das Verhältnis von Wasserstoffatomen zu denen

des Wolframs (H/W) beträgt ca. 1:3 für frisch hergestellte Filme. Dieses Verhältnis kann sich bei Lagerung an der Luft durch weiteren Einbau von Wasser in den Film bis auf ungefähr 1:1 erhöhen [127].

Mit der Zunahme der Clustergröße bei steigender Substrattemperatur T_{subst} nimmt auch die Dichte des hergestellten Films zu, von $\rho \approx 5,3 \text{ g/cm}^3$ für $T_{subst} \approx 30^\circ\text{C}$ bis $\rho \approx 6,4 \text{ g/cm}^3$ bei $T_{subst} \approx 400^\circ\text{C}$ [128]. Im Vergleich dazu beträgt die Dichte des massiven WO_3 $\rho \approx 7,16 \text{ g/cm}^3$.

Daneben hängt die Dichte für Filme mit einer Dicke von $d \leq 0,3 \mu\text{m}$ auch von der Schichtdicke ab [128]. Diese Proben sind nicht homogen, da sie aus Cluster-Inseln bestehen, zwischen denen offene Poren die ganze Filmdicke durchdringen.

Ebenso wie kristallines, neigt auch amorphes WO_3 beim Erhitzen unter einer sauerstoffreduzierten Atmosphäre zur Bildung von nicht-stöchiometrischem WO_{3-z} . Das thermodynamische Gleichgewicht liegt bei den für die Sublimation notwendigen Temperaturen bei $z \approx 0,02 - 0,04$ [127]. Damit ergibt sich, daß auch die Filme, abhängig von den gewählten Herstellungsbedingungen, ein gewisses Sauerstoffdefizit aufweisen. Dieses zeigt sich in einer leichten Blaufärbung der frisch hergestellten Filme analog zu den Eigenschaften des massiven WO_{3-z} . Das Verhältnis von O/W für frisch aufgedampfte Filme beträgt 2,85 bis 3:1 [127].

3.2.2 Optische Eigenschaften

Die quasiamorphen WO_3 -Filme sind im Gegensatz zu den gelben polykristallinen Proben transparent. Die Ursache dafür liegt in einer Verschiebung der Fundamentalabsorptionskante zu höheren Energien aufgrund der erhöhten Unordnung in den quasiamorphen Filmen [128]. Die Energielücke im bulk Material bzw. in polykristallinen Filmen beträgt $E_g \approx 2,62 \text{ eV}$, während der Wert für die quasiamorphen Filme je nach Herstellungsbedingungen bei $E_g \approx 3,2$ bis $3,4 \text{ eV}$ liegt. Mit steigender Substrattemperatur nimmt die Energie der Fundamentalabsorptionskante ab und

nähert sich dem Wert des polykristallinen Materials an [128].

Der Brechungsindex n^* der ungefärbten Filme wird durch die Herstellungsbedingungen beeinflusst. Aus diesem Grund finden sich in der Literatur für die quasiamorphen Filme Werte von $n^* \approx 1,9 - 2,2$ [129, 130, 131]. Für die polykristallinen Proben wird dagegen ein relativ einheitlicher Brechungsindex von $n^* \approx 2,5$ angegeben [132]. Bei Annäherung an die Fundamentalabsorptionskante steigt der Brechungsindex an und die angegebenen Werte sind entsprechend zu modifizieren [131, 133].

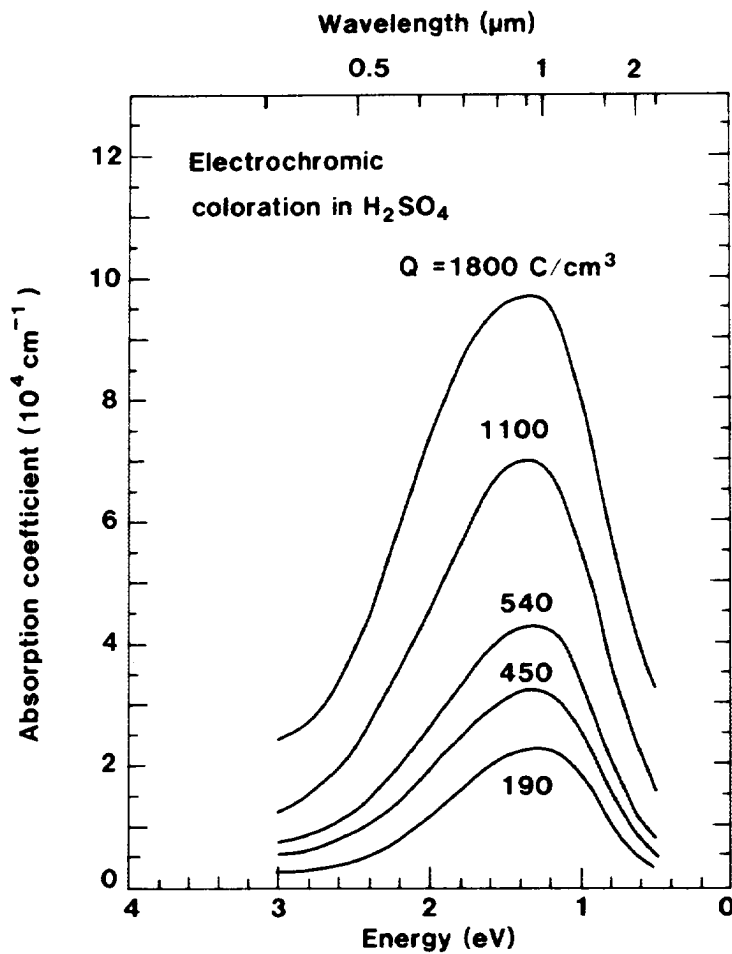


Abb. 3.5: Absorptionszunahme mit steigender H-Konzentration für einen elektrochrom gefärbten quasiamorphen Film nach [134]. Als Maß für die Wasserstoffkonzentration wurde die injizierte Ladungsdichte Q angegeben (Kap. 3.3.1).

Die für eine praktische Anwendung wichtigste Eigenschaft des WO_3 ist die schon oben angesprochene Ausbildung eines breiten Absorptionsbandes im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich (Kap. 3.3). Dieses Band kann z.B. durch die Erzeugung eines Sauerstoffdefizites entstehen, indem der Film in einer sauerstoffarmen Atmosphäre getempert wird (thermochromer Prozeß) [135]. Eine weitere Möglichkeit für die Entstehung dieses Bandes ist die Dotierung mit einem Alkalimetall bzw. mit Wasserstoff. Diese werden nach dem Double-Charge-Injektion Modell [129] als Elektron und positiv geladenes Ion getrennt voneinander injiziert (Kap. 3.3). Das positive Ion dient nur zur Ladungskompensation und besetzt einen Zwischengitterplatz, während das Elektron von dem WO_3 Wirtsgitter aufgenommen wird. Mit zunehmendem Dotierungsgrad nimmt die Absorption zu (Abb. 3.5).

Mit Hilfe der Smakula-Formel kann aus einem gemessenen Spektrum die Anzahl der Farbzentren bestimmt werden [129, 136]. Diese Gleichung ist allgemeingültig und wird in der Literatur für viele verschiedene Materialien verwendet. Für den Spezialfall einer gaußförmigen Absorptionskurve ergibt sich die Smakula-Formel zu:

$$Nf = 0,87 \cdot 10^{17} \frac{n^*}{((n^*)^2 + 2)^2} a_{max} W_h \quad (3.1)$$

mit der Anzahl der Farbzentren N pro cm^{-3} , der Oszillatorstärke f , dem Brechungsindex n^* , dem maximalen Absorptionskoeffizient a_{max} in cm^{-1} und der Halbwertsbreite W_h in eV.

Da das breite Absorptionsband des H_xWO_3 nicht gaußförmig ist (Abb. 3.5), wird die Oszillatorstärke f eine experimentell zu ermittelnde Anpaßgröße. Nach Faughnan et al. [129] ergibt sich für quasiamorphe WO_3 -Filme $f \approx 0,1$. Gavriljuk [137] erhielt dagegen $f \approx 0,3$ für quasiamorphe und $f \approx 0,35$ für polykristalline WO_3 -Filme. Die erheblichen Unterschiede weisen auf Unzulänglichkeiten in der Beschreibung hin, die sich in einer großen Unsicherheit von N niederschlagen.

Die in Abb. 3.5 dargestellte Form des Spektrums wird nur geringfügig von der

Färbungsmethode beeinflusst. Auch die Verwendung von Li oder Na anstelle des Wasserstoffes bewirkt nur eine geringe Veränderung des Absorptionsspektrums. Der maximal erreichbare Absorptionskoeffizient wird dagegen von der verwendeten Färbungsmethode bestimmt [102].

Entscheidenden Einfluß auf die Form des Spektrums hat jedoch die Probenherstellung (Abb. 3.6). Für quasiamorphe Filme liegt das Maximum des Absorptionsbandes bei ca. $\lambda \approx 950 - 1000\text{nm}$ und verschiebt sich mit zunehmender Substrattemperatur bzw. Ordnung bis zu $\lambda \approx 1,8 - 2,2\mu\text{m}$ [5, 139].

Die Ursache für die nahezu identischen Spektren der verschiedenen Färbungsmethoden ist, daß bei allen Methoden das Wolframatom von der Oxidationsstufe +6 (im ungefärbten Zustand) in die Oxidationsstufe +5 überführt wird (Abb. 3.7). Diese +5 Zustände sind dann sowohl für die optischen als auch für die elektrischen Veränderungen verantwortlich. Dadurch wird das Absorptionsspektrum unabhängig von der injizierten Atomsorte [102]. Die Bildung der W^{+5} -Zustände läßt sich mittels

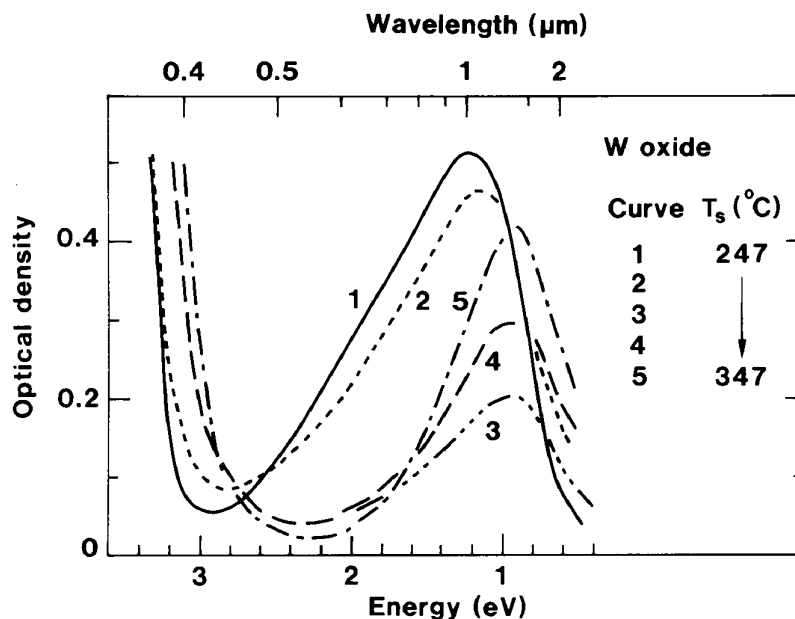


Abb. 3.6: Einfluß der Substrattemperatur T_s auf das Absorptionsmaximum nach [138].

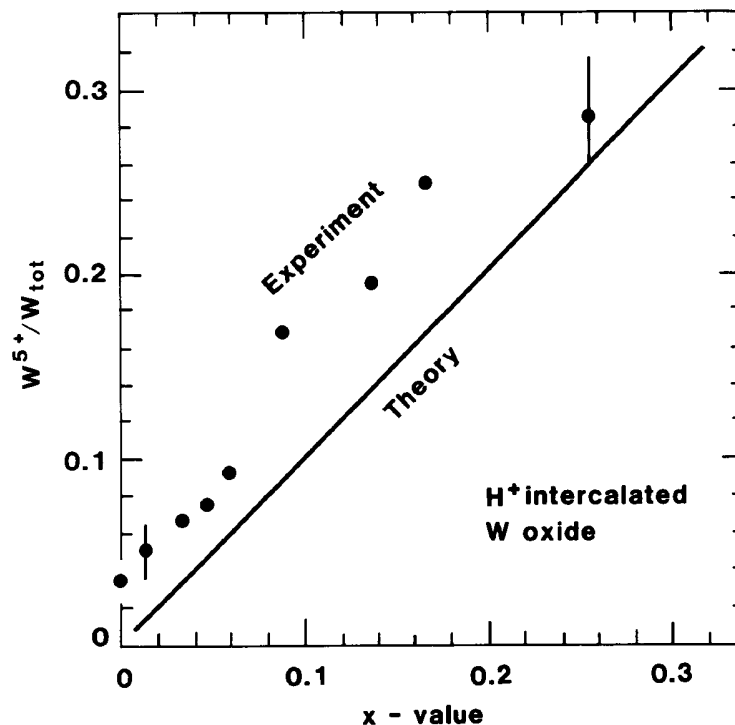


Abb. 3.7: Verhältnis der W^{+5} -Zustände zur Gesamtzahl der Wolframatome W_{tot} in Abhängigkeit von der eingebrachten H-Konzentration nach [140].

XPS-Untersuchungen nachweisen. Das Verhältnis der +5 Zustände zur Gesamtzahl der Wolframatome (W_{tot}) W^{+5}/W_{tot} steigt linear mit der Anzahl der dotierten Alkaliatome bzw. Sauerstofffehlstellen an [127, 140].

Elektronen-Spin-Resonanz (EPR) Messungen von Kleperis et al. [141] zeigen einen linearen Anstieg des Signals bei einem effektiven Landéschen g -Faktor von $g_{eff} \approx 1,7$ mit zunehmender Absorption. Die Ursache dieses Anstiegs wird ebenfalls durch die Bildung von W^{+5} -Zuständen erklärt.

3.2.3 Elektrische Eigenschaften

Die WO_3 -Filme weisen analog zu den oben beschriebenen Eigenschaften der Einkristalle mit zunehmender Dotierung einen Metall-Isolator-Übergang auf. Die kritische

Konzentration x_c für den MIT beträgt nach Crandall et al. [3] für quasiamorphe Filme, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, $x_c \approx 0,32$. Krause zeigte [142], daß eine Erhöhung der Substrattemperatur von Raumtemperatur auf $T \approx 200^\circ\text{C}$ zu einer Verminderung der kritischen Konzentration auf $x_c \approx 0,185$ führt. Wittwer et al. [143] bestimmten x_c für gesputterte Filme zu $x_c \approx 0,05$.

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit für ungefärbte bzw. sehr schwach gefärbte Filme wird durch ein Arrhenius-Gesetz beschrieben:

$$\sigma \propto \exp(-E_a/kT) \quad (3.2)$$

mit der Aktivierungsenergie E_a , die ca. $0,2 - 0,5\text{eV}$ beträgt [144, 145].

Messungen der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von schwach dotierten Filmen weisen dagegen ein Variable-Range-Hopping Verhalten nach Mott auf (Abb. 3.8 und 2.4). Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit dieser halbleitenden Filme läßt sich mittels der folgenden Gleichung beschreiben [3] (Kap. 2.4).

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0^{Mott}}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (3.3)$$

Die in Abb. 3.8 erkennbaren Abweichungen von diesem Hopping-Verhalten für hochdotierte Proben sind von Crandall et al. als Anzeichen des MIT gewertet worden. Die Probe mit $x = 0,32$ soll deshalb trotz des großen spezifischen Widerstandes schon ein metallisches Verhalten aufweisen [3].

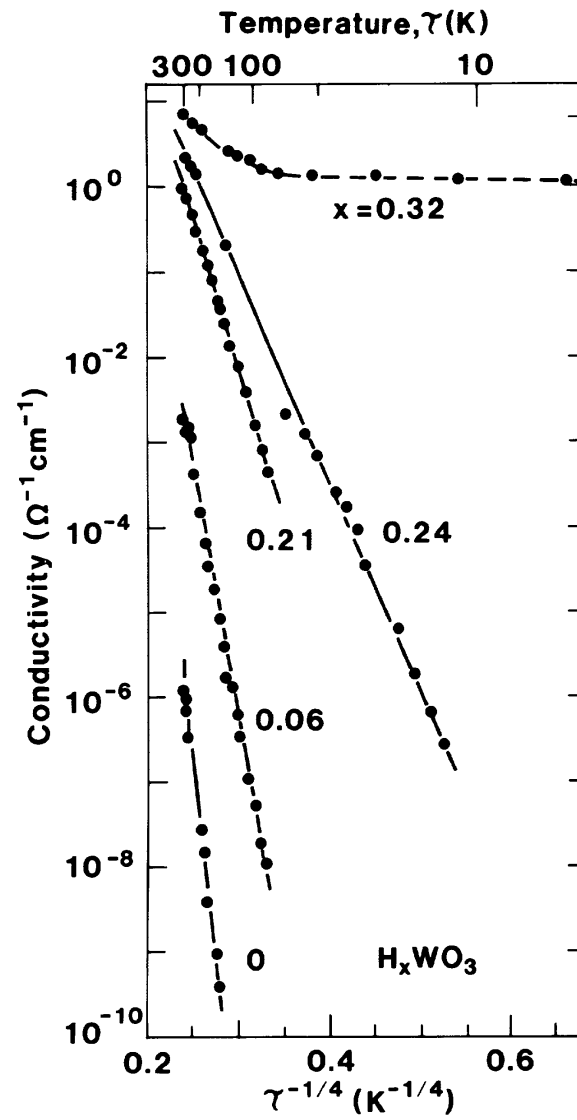


Abb. 3.8: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit σ nach [3].

3.3 Chromogene Effekte

Wie schon oben erwähnt, besitzt das WO_3 ² eine offene Struktur, die eine Dotierung mit verschiedenen Elementen (vorzugsweise Alkaliatomen) ermöglicht. Aufgrund des Ausbildens eines Absorptionsbandes im sichtbaren und IR-Spektralbereich wurden zahlreiche Färbungsprozesse im Hinblick auf ihre technische Anwendbarkeit entwickelt. Die dabei am meisten verwendete Methode ist die des elektrochromen Prozesses.

Neben diesen und dem in dieser Arbeit verwendeten photochromen Prozeß existieren noch weitere Filmfärbemethoden, wie z.B. den schon oben angesprochenen thermochromen Prozeß. Eine weitere Methode, die auch zur Bildung von Sauerstoffleerstellen führt, ist die Bestrahlung der Filme mit z.B. Ionen oder Elektronen. Bei der Spillover-Methode wird auf das WO_3 eine katalytisch wirkende Schicht aus z.B. Palladium aufgebracht. Strömt an dieser Schichtstruktur H_2 vorbei, so werden die Wasserstoffmoleküle vom Palladium gespalten und an das WO_3 weitergegeben. Auch wenn atomarer Wasserstoff direkt mit dem Film in Kontakt kommt findet eine Färbung statt.

3.3.1 Elektrochromer Effekt

Für den elektrochromen Prozeß wird der Film mit einem Elektrolyten in Kontakt gebracht (z.B. H_2SO_4). Durch Anlegen einer Spannung ($\sim 1\text{V}$) zwischen einer unter dem Film angebrachten gut leitenden Schichtkathode und einer Gegenelektrode läßt sich der Film färben bzw. entfärben (Abb. 3.9).

Durch die Spannung werden Elektronen aus der Kathode in den Film eingebracht. Gleichzeitig besitzt der Elektrolyt leicht bewegliche positive Ionen (H^+ , Li^+ , ...), die aufgrund des Potentialunterschiedes in den Film injiziert werden. Für die Dotie-

² Die im folgenden beschriebenen Prozesse gelten ganz analog auch für das MoO_3 .

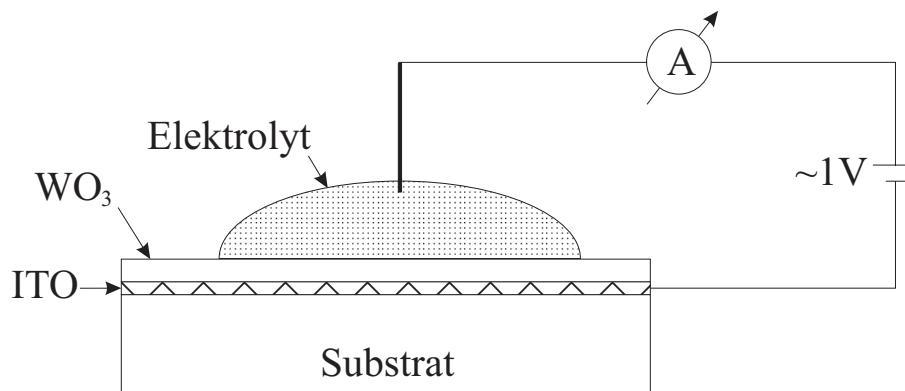


Abb. 3.9: Schematischer Aufbau einer elektrochromen Zelle. Schichtkathode, z.B. ITO : Indium-Zinn-Oxid.

rung werden also beide Ladungsträger getrennt injiziert (Double-Charge-Injektion). Der während des Färbens fließende Strom ist ein Maß für die Anzahl der injizierten Ladungsträger und damit für den Dotierungsgrad. Das Umpolen der Spannung führt zum Entfärben der Schicht, d.h. die Elektronen werden aus der Schicht entfernt und parallel dazu verlassen die positiven Ionen den Film. Diese Färbe-Entfärbezyklen sind mehrere tausendmal reversible durchführbar, bevor es zu merklichen Veränderungen der Filmeigenschaften kommt [146]. Werden Atome wie Li oder Na in den Film eingebracht, so können diese direkt in dem gefärbten Film nachgewiesen werden und liefern somit eine Bestätigung für das Double-Charge-Injection-Modell [147]. Die Schicht unterhalb des WO_3 -Films besteht häufig aus Indium-Zinn-Oxid (ITO), das sowohl relativ gut leitend als auch im sichtbaren Spektralbereich transparent ist. Dieses erlaubt die Messung der Transmission des Films. Ist nur die Reflexion von Interesse, so kann auch z.B. Silber als Kontaktmaterial verwendet werden.

Die Spannung, die zur Färbung benötigt wird, muß aber nicht über eine Elektrode bzw. Gegenelektrode erzeugt werden. Wird z.B. Indium in einem Elektrolyten in Kontakt mit dem WO_3 -Film gebracht, so reicht die Kontaktspannung zwischen den beiden Materialien aus, um den Film zu färben.

3.3.2 Photochromer Effekt

Über die Färbbarkeit von WO_3 -Filmen unter UV-Belichtung (photochromer Prozeß) im Vakuum wurde zuerst von Deb [130] berichtet. Die dabei erreichbaren Absorptionskoeffizienten lagen jedoch deutlich unter denen, die bei der elektrochromen Färbung zu erzielen sind.

Gavrilyuk et al. [5, 139] zeigten, daß die mittels des photochromen Prozesses erzielbaren Färbungstiefen vergleichbar mit denen des elektrochromen Prozesses sind, wenn die UV-Belichtung in einer Atmosphäre aus organischen Molekülen, wie z.B. Methanol durchgeführt wird. Das Methanol wirkt dabei, analog zu dem Elektrolyten bei der elektrochromen Färbung als Wasserstoffspender. Der schematische Ablauf des Färbungsprozesses ist in Abb. 3.10 dargestellt.

In Abb. 3.10a ist die WO_3 -Oberfläche mit einem an der Oberfläche angelagerten Methanolmolekül dargestellt. Wichtig für den photochromen Prozeß ist die leere d-Schale des Wolframatoms, da alle sechs äußeren Elektronen an den Sauerstoff abgegeben werden. Das Wolframatom besitzt somit die Oxidationsstufe +6. Diese leere d-Schale geht eine Koordinationsbindung mit dem Sauerstoffatom des Methanols ein (Abb. 3.10b), und es entsteht eine δ^- -Ladung am Wolframatom bzw. eine δ^+ -Ladung am Sauerstoff des Methanols, was die OH-Bindung im Methanol schwächt. Durch die UV-Bestrahlung mit Photonenenergien $h\nu$ größer als die Bandlücke werden Elektron-Loch-Paare im WO_3 erzeugt. Das Loch kann, wenn es in der Nähe einer Koordinationsbindung entsteht, von der δ^- -Ladung angezogen werden, während das Elektron dann tiefer in den Film eindiffundiert. Diese räumliche Trennung der erzeugten Paare verhindert eine sonst stattfindende Rekombination (Abb. 3.10c). Das angezogene Loch verstärkt die Koordinationsbindung und schwächt damit die OH-Bindung des Methanols weiter (Abb. 3.10d). Diese zerbricht schließlich und das H^+ Ion wird vom Methanol abgespalten (Abb. 3.10e). Das Loch rekombiniert mit einem Elektron des Methanols und die Koordinationsbindung zerbricht. Das H^+ Ion wird vom WO_3 zur Ladungskompensation aufgenommen (Abb. 3.10f). Der

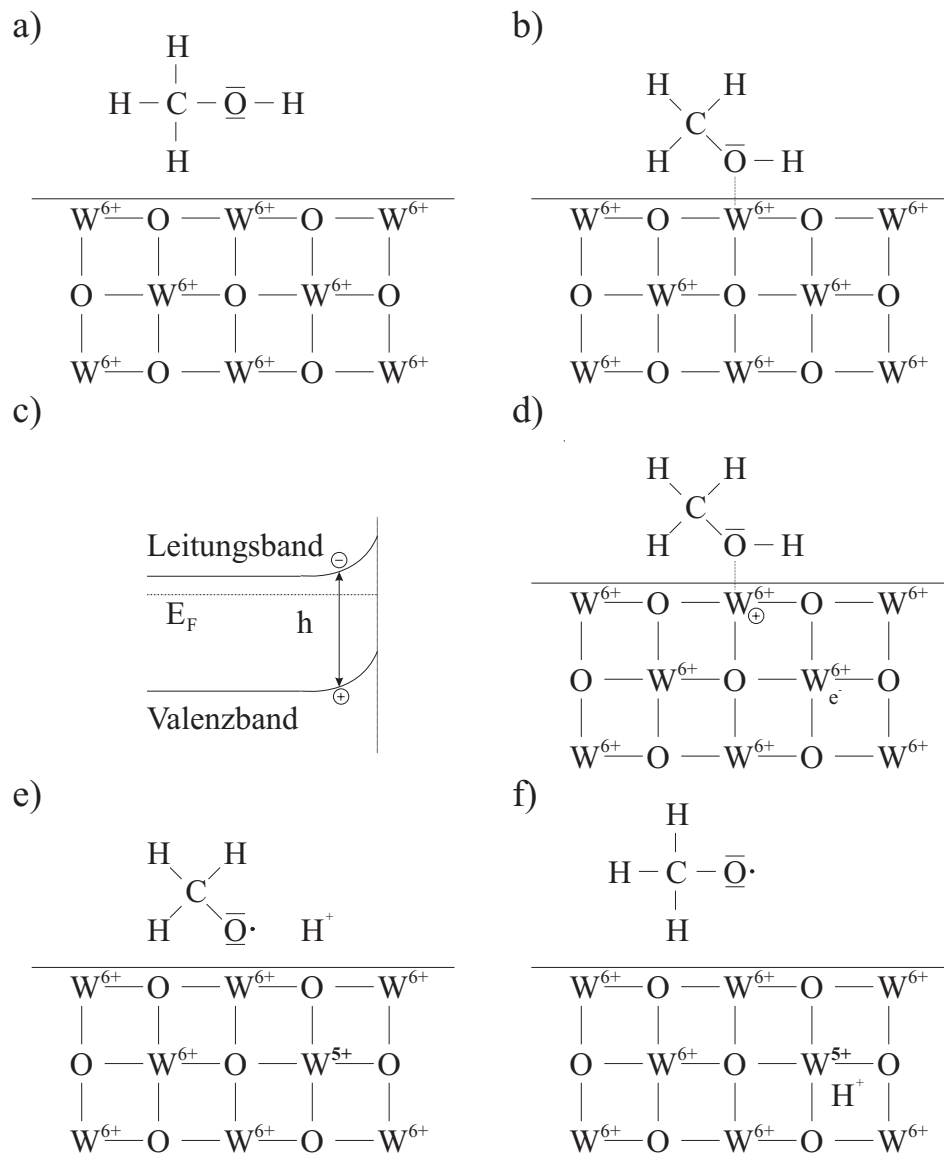


Abb. 3.10: Schematischer Ablauf des photochromen Färbungsprozesses nach [148, 149].

b - Ausbildung einer Koordinationsbindung zwischen dem Methanol und einem Oberflächen-Wolframatom; c - Durch UV-Bestrahlung erzeugtes Elektron-Loch-Paar; d - Durch Anlagerung des Loches Schwächung der OH-Bindung im Methanol; e - Wasserstoffatom wird abgespalten; f - Eindiffundieren des H-Atoms in den Film.

übriggebliebene Methanolrest verläßt die Oberfläche, so daß sich ein neues Methanolmolekül anlagern kann und der Prozeß von vorne beginnt.

Der oben beschriebene Prozeß verläuft analog zum Double-Charge-Injection-Modell für die elektrochrome Färbung. Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes des Filmes ist aufgrund des vorhandenen Kristallwassers nur sehr schwer möglich (Kap. 3.2.1), so daß eine Messung der Zunahme der H-Konzentration durch den photochromen Prozeß bisher nicht möglich war [127]. Anstelle des normalen Methanols kann aber deuteriertes Methanol (CD_3OD) verwendet werden. Die Zunahme des Deuteriumgehaltes mit steigender Belichtungszeit konnte von Gavriljuk et al. [150] nachgewiesen werden und liefert somit eine Bestätigung für das hier vorgestellte Modell.

Der Einfluß von organischen Molekülen auf den photochromen Prozeß wurde auch von Kuboyama et al. [151] nachgewiesen. Sie untersuchten jedoch keine Filme, sondern in Säure gelöstes WO_3 . Die Zugabe von z.B. Methanol bewirkte eine deutliche Erhöhung des photochromen Färbungsprozesses. Die Autoren vermuten, daß die in den von ihnen untersuchten organischen Substanzen vorkommende O-C-H Bindung eine entscheidende Rolle für den photochromen Prozeß spielt.

Neben dem vorgestellten Modell nach Gavriljuk et al. werden auch abweichende Modelle für den photochromen Färbungsprozeß diskutiert. Nach Bechinger et al. [152, 153] stammt der injizierte Wasserstoff direkt aus dem im Film vorkommendem Kristallwasser. Dieses Modell basiert darauf, daß der photochrome Prozeß auch ohne Anwesenheit von organischen Molekülen möglich ist, da eine UV-Belichtung im Vakuum auch zur Färbung führt. Die maximal erreichbare optische Dichte ist aber deutlich größer, wenn organische Moleküle für den photochromen Prozeß zur Verfügung stehen.

Eine Erweiterung des photochromen Prozesses ist der von Gavriljuk et al. [148, 118, 139, 137, 154] entwickelte Wasserstofftransfer (spillover) zwischen zwei Filmen. Diese beiden Filme, z.B. VO_2 und quasiamorphes WO_3 , werden übereinander aufgedampft. Die Austrittsarbeit des VO_2 ist größer als die des WO_3 , wodurch der

injizierte Wasserstoff in den unteren Film diffundiert. Die unterschiedlichen Absorptionskurven der beiden Materialien ermöglichen es diesen Diffusionsvorgang zu untersuchen. Somit besteht die Möglichkeit, Wasserstoff in Materialien einzubringen, die aufgrund ihrer nicht vollständig leeren d-Schale für den photochromen Prozeß nicht geeignet sind oder bei denen die photochrome Sensitivität zu gering ist, um einen hohen Dotierungsgrad zu erreichen.

4. EXPERIMENTELLE DETAILS

4.1 Probenherstellung

Die hier verwendete Aufdampfanlage wurde schon ausführlich in verschiedenen Diplomarbeiten vorgestellt und weist keine besonderen experimentellen Details auf [142, 155, 156, 157]. Aus diesem Grunde wird an dieser Stelle nur auf die wichtigsten Parameter zur Probenherstellung eingegangen.

Das zur Sublimation benötigte Vakuum ($p \approx 5 \cdot 10^{-5}$ mbar) wurde von einer Diffusionspumpe mit vorgeschalteter Kühlfalle erzeugt. Es hatte sich gezeigt, daß die Verwendung einer Kühlfalle notwendig ist, da ansonsten Ölnebeldämpfe aus der Diffusionspumpe in die Aufdampfanlage gelangten, die dann während der Sublimation mit in den Film eingebaut wurden und die Probeneigenschaften beeinflussen [157].

Als Verdampferquelle wurde ein kommerzielles Tantal-Schiffchen (Fa. Leybold) verwendet, von dem das Übergangsmetalloxid (WO_3 : Alpha Products, 99,998%) thermisch sublimiert wurde. Das Substrat bestand aus alkalifreiem Glas (Laborbedarf Schmidt, Braunschweig; $12 \times 12 \times 1 \text{ mm}^3$), um einer möglichen unerwünschten Vordotierung der Proben in Form von z.B. Na_xWO_3 vorzubeugen (Kap. 3).

Während eines Aufdampfvorganges konnten bis zu neun Proben hergestellt werden, die nahezu dieselben physikalischen Eigenschaften besitzen (Kap. 5) und sich nur geringfügig in ihrer Schichtdicke unterscheiden ($\pm 10\%$).

Ein Widerstandsheizer ermöglichte es, die Substrattemperatur bis auf $T \approx 400^\circ\text{C}$ zu

erhöhen. Zur Temperaturbestimmung wurde dabei ein Thermoelement (NiCr-Ni) verwendet. Bei den an den WO_3 -Filmen durchgeführten resistiven Untersuchungen hatte es sich als vorteilhaft erwiesen, während der Sublimation eine Substrattemperatur von ca. 200°C zu verwenden. Die so entstandenen Filme waren, verglichen mit den bei Raumtemperatur hergestellten Filmen, unempfindlicher gegenüber äußeren Einflüssen, wie sie bei der Wasserstoffbeladung auftraten. Weiterhin waren die erreichbaren spezifischen Widerstände dieser Proben im Gegensatz zu den Filmen, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, deutlich kleiner [3]. Bei einer Substrattemperatur von 200°C weisen die WO_3 -Schichten noch keine langreichweitige Ordnung auf, so daß die Filme quasiamorph sind (Kap. 3.2.1). Erst bei Substrattemperaturen von mehr als 350°C wurden auch für das Wolframtrioxid die typischen polykristallinen Eigenschaften erkennbar (Kap. 3.2).

Direkt nach Beendigung der Sublimation wurde die Substratheizung ausgeschaltet und die Aufdampfanlage sofort mit Luft geflutet, um das während der Herstellung entstandene Sauerstoffdefizit zu vermindern. Wurden dagegen die Filme im Vakuum abgekühlt bis sie Raumtemperatur erreichten, so wiesen sie die charakteristische Blaufärbung von WO_{3-z} mit $z > 0$ auf (Kap. 3.2). Durch das Tempern an Luft waren die erhaltenen Proben jedoch transparent, wie es von einem stöchiometrischen ÜMO zu erwarten ist.

Die erzielte Schichtdicke und die Kontrolle der Aufdampfrate wurde in situ mittels eines Schwingquarzes gemessen. Die Temperatur des Schiffchens war so gewählt, daß die Aufdampfrate ca. $1\text{-}3\text{ nm/sec}$ betrug, was einer Sublimationstemperatur von $T \approx 1300^\circ\text{C}$ für WO_3 entsprach. Die hier verwendeten Schichten hatten eine Dicke von $d \approx 0,3 - 1,5\mu\text{m}$.

4.2 Die photochrome Wasserstoffbeladung

Für die Wasserstoffbeladung der Filme wurde der photochrome Prozeß angewandt, bei dem die Proben in einer Methanolatmosphäre mit UV-Licht bestrahlt werden (Kap. 3). Als Lichtquelle wurde unter anderem ein handelsüblicher UV-Geldscheinprüfer verwendet, um die Filme für die hochohmigen Proben möglichst langsam und gleichmäßig zu färben. Um den H-Gehalt für die nächste Meßsequenz zu erhöhen, wurde beispielsweise für die in Kap. 5.2 angesprochene Probe eine Belichtungszeit von ca. 2-3 Stunden benötigt. Für die Herstellung von niederohmigen Proben wurde dagegen eine Quecksilberkurzbogen-Lampe (Fa. Oriel, 200W) eingesetzt. Mit dieser UV-Quelle war es möglich, die Filme innerhalb von ca. 30 bis 60 min bis zur Sättigung zu färben.

Da die UV-Belichtung und damit der Färbungsprozeß jederzeit unterbrochen werden konnte, um nach einer resistiven Untersuchung wieder fortgesetzt zu werden, konnte der Metall-Isolator Übergang an *ein- und derselben* Probe mit verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen untersucht werden.

Der H-Gehalt im Film kann neben der UV-Belichtung auch durch die Lagerung der Probe an Luft beeinflußt werden. Da der Wasserstoff im Film leicht beweglich ist, reagiert er mit dem Luftsauerstoff zu Wasser, was zu einer Abnahme der Wasserstoffkonzentration im Film, also zu einem Ausbleichen der Probe führt. Für eine Widerstandszunahme um ca. 15%, ausgehend von einem bis zur Sättigung dotierten Film, mußte die Probe ca. 30-45 min an der Luft bei Raumtemperatur lagern. Das Färben und das Entfärben sind, wie die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen konnten, reversible Prozesse (Kap.5), so daß die Eigenschaften des Films nur durch den Wasserstoffgehalt bestimmt werden.

4.3 Versuchsaufbau

Die durchgeführten resistiven Untersuchungen der wasserstoffdotierten ÜMO-Filme stellten besondere Anforderungen an den Versuchsaufbau. Auf der isolierenden Seite weisen die Proben einen hohen spezifischen Widerstand zusammen mit einem großen negativen Temperaturkoeffizienten auf (Kap. 5.2). Um Aussagen über den Leitungsmechanismus dieser Filme treffen zu können, mußte ein großer Temperaturbereich zugänglich sein. Außerdem war die Möglichkeit, den Widerstand einer Probe über mehrere Größenordnungen hinweg messen zu können eine notwendige Voraussetzung für die hier durchgeführten Experimente.

Der große Absolutwert des Temperaturkoeffizienten stellte zudem bei der Messung des Magnetowiderstandes hohe Anforderungen an die Temperaturstabilität, besonders unter dem Einfluß der hier verwendeten großen Magnetfelder von bis zu $B \approx 16\text{T}$. Eine gute Temperaturstabilität war aber auch für die metallischen Proben mit ihren vergleichsweise kleinen Temperaturkoeffizienten notwendig, um die benötigte hohe Meßauflösung zu erreichen.

Darüber hinaus mußte der Probenhalter eine einfache, schnelle und leicht zu entfernende Kontaktierung der Proben erlauben, um eine spätere Erhöhung bzw. Erniedrigung der Wasserstoffkonzentration zu ermöglichen.

4.3.1 Probengeometrie und Probenträger

Zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes wurde nach zahlreichen Vorversuchen die in Abb. 4.1 dargestellte Probengeometrie verwendet. Die Probendimensionen für den resistiv in 4-Punkt-Kontaktierung gemessenen Film betrug je nach gewählter Aufdampfmaske 1,5 bzw. 2,5 mm in der Breite und ca. 6,5 mm in der Länge¹.

¹ Hiermit sind die Abmessungen ohne die Kontaktflächen gemeint.

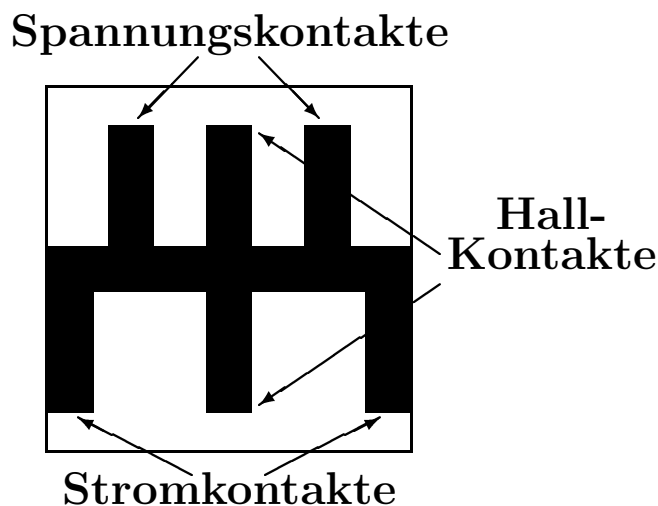


Abb. 4.1: Probengeometrie der resistiv Untersuchten ÜMO-Filme.

Viele der Standard-Kontaktmaterialien (Au, Ag, ...) sind nicht oder nur bedingt für das H_xWO_3 geeignet, da sie zu einem verstärkten Filmausbleichen an den Kontaktstellen führen [157]. Diese an Wasserstoff verarmten Bereiche bewirkten besonders bei tiefen Temperaturen ein verstärktes Rauschen und damit eine verminderte Meßauflösung aufgrund der großen Zweipunktwidestände. Mit dem in dieser Arbeit letztlich verwendeten Kontaktmaterial, einem nahe dem Eutektikum befindlichen Gemisch aus Indium und Gallium, wurde ein solches Ausbleichen nicht beobachtet.

Der verwendete Probenträger (Abb. 4.2) bestand aus Messing, an dem direkt die benötigten Thermometer und der Heizer befestigt waren. In die ebenfalls an den Probenträger angebrachte Teflonscheibe war eine Vertiefung eingelassen, die zur Fixierung des Substrates diente. Zusätzlich waren weitere Einbuchtungen als Kontaktstellen vorhanden, die mit der Indium-Gallium-Legierung sowie jeweils mit einem Zuleitungsdraht gefüllt waren. Das Substratglas wurde mit dem Film in Richtung des Teflons gelegt, so daß der Film leicht auf die Kontakte drückte und somit eine Widerstandsmessung ermöglicht wurde. Nach Beendigung einer Meßsequenz wurde das Substrat aus dem Teflonhalter entnommen, mögliche Reste der Legierung auf

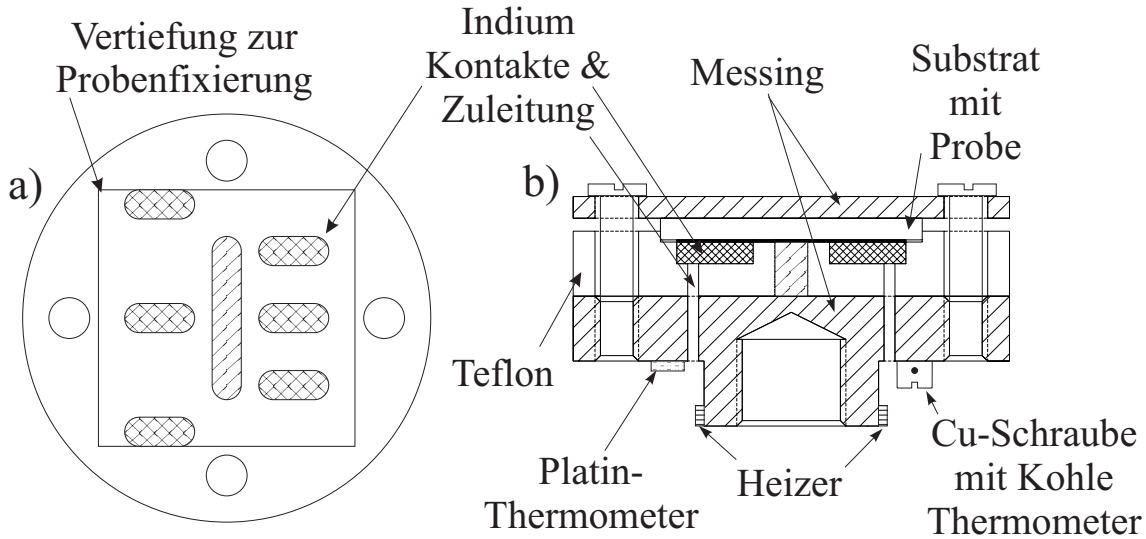


Abb. 4.2: Probenträger für die resistiven Untersuchungen (Durchmesser 20mm). a) Aufsicht ohne Probe und Messingdeckel. b) Längsschnitt.

dem Film mittels eines weichen Tuches und ein wenig Methanol entfernt und anschließend der Wasserstoffgehalt der Probe verändert. Danach wurde das Substrat wieder in den Probenträger eingebaut und mit einer neuen Meßsequenz begonnen.

Das verwendete Teflon bietet den Vorteil eines großen spezifischen Widerstandes, also eines sehr guten elektrischen Isolators in Verbindung mit einer weichen Oberfläche, die eine Beschädigung des Films beim Probenwechsel verhindert. Um die schlechte Wärmeleitung des Teflons zu verbessern, ragte an der Stelle, an der der Film in 4-Punkt-Technik resistiv vermessen wurde, ein mit Zigarettenpapier und einem dünnflüssigen Zweikomponentenkleber (Stycast 1266) elektrisch isolierter Vorsprung des Messing-Probenträgers durch die Scheibe. Mit diesem Versuchsaufbau war es schließlich möglich, bei einer Temperaturänderung um $\Delta T \approx 0,25\text{K}$ nach ca. 30s ein stabiles thermisches Gleichgewicht zu erzielen (siehe nächstes Kapitel).

4.3.2 Temperaturregelung

Zum Erreichen der tiefen Temperaturen wurde ein Kombikryostat (Fa. Cryovac; Konti-Kryostat IT) verwendet, der sich sowohl als Verdampferkryostat ($T > 4,2\text{K}$) als auch als Badkryostat ($T \leq 4,2\text{K}$) einsetzen läßt. Damit war es möglich, innerhalb eines großen Temperaturbereichs von $T \approx 1,4$ bis zu 300K Messungen durchzuführen.

Für den Betrieb als Badkryostat wird der Probenraum mit flüssigem Helium gefüllt. Anschließend konnte durch Abpumpen die He-Badtemperatur erniedrigt werden. Der Probenträger mit der Probe befand sich bei dieser Anordnung vollständig im flüssigen Helium, wodurch die Probentemperatur der Badtemperatur des Heliums entsprach. Zur Stabilisierung des Helium-Dampfdruckes wurde ein Vakuum-Regulator verwendet (Fa. LakeShore), der im Temperaturbereich von $T = 2,2$ bis $4,2\text{K}$ eine Temperaturstabilität von $\pm 1\text{mK}$ liefert. Für $T \leq 2,2\text{K}$ wurde anstelle des Vakuum-Regulators ein mechanisches Ventil verwendet, das sich feindosiert öffnen und schließen läßt. Mit Hilfe einer konstanten Pumpleistung konnten dann relativ stabile Temperaturen eingestellt werden, die jedoch i. allg. eine kleine zeitliche Drift aufwiesen. Um diesen Einfluß auf die Messung des Magnetowiderstandes zu reduzieren, wurde die Anzahl der Meßpunkte vermindert und sowohl mit steigendem als auch mit abnehmendem Magnetfeld gemessen. Dieses ermöglichte eine Abschätzung über die Größe der Drift (ca. $20\text{-}50\text{mK}$ innerhalb der benötigten Meßzeit von ca. $30\text{-}40$ min) und unter der Annahme einer konstanten Driftgeschwindigkeit eine Mittelung der Werte, die für steigendes und abnehmendes Feld ermittelt wurden.

Für $T > 4,2\text{K}$ wurde die Probe nur durch einen Gasstrom gekühlt, indem der Druck im Probenraum mittels einer Drehschieberpumpe erniedrigt wurde ($p \approx 300\text{mbar}$) und über eine Kapillare kaltes He-Gas aus einem Vorratstank nachströmen konnte. Die Gastemperatur konnte durch einen Wärmetauscher, der mittels eines PID-Reglers (Fa. Lake Shore; DRC 91-C) angesteuert wurde, voreingestellt werden (Abb. 4.3). Die Temperaturregelung wurde für Messungen ohne Feld mittels

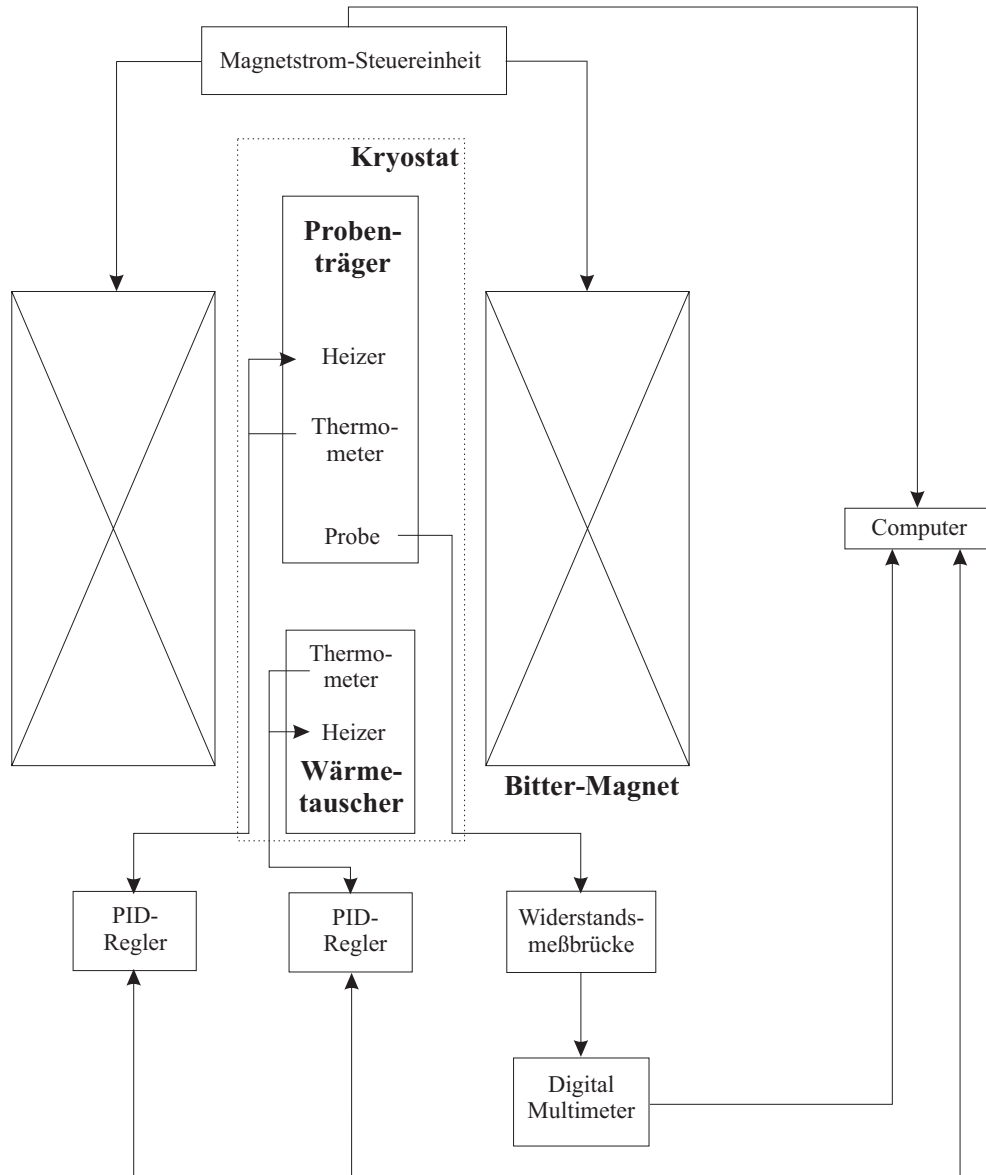


Abb. 4.3: Blockdiagramm des experimentellen Aufbaus.

einer Si-Diode (Fa. LakeShore; DT-470 LR 12, $\Delta T \approx \pm 40 \text{ mK}$) und für Messungen mit Feld mittels eines kapazitiven Sensors (Fa. LakeShore; CS-501 GR, $\Delta T/T(B = 14 \text{ T}) \approx 0.01\%$) vorgenommen.

Zur präzisen Probentemperaturregelung wurde zusätzlich ein Kohle-Thermometer (Allen Bradley, 100Ω) bzw. ein Platin-Thermometer (Pt-100, Telemeter Electronic,

Donauwörth) verwendet, die direkt am Probenträger befestigt waren.

Der Kohlewiderstand wurde zur Verbesserung der Temperaturcharakteristik und zwecks besserer thermischer Ankopplung auf ca. $200\mu\text{m}$ Dicke abgeschliffen. Anschließend wurde er mit Kupferdrähten kontaktiert und zur mechanischen Stabilisierung mit einem dünnen Film eines Zweikomponentenklebers (Stycast 1266) überzogen. Dann wurde er sowohl im flüssigen Stickstoff als auch im flüssigen Helium gealtert, d.h. er wurde sooft abgekühlt und wieder aufgewärmt, bis sich keine Sprünge im Absolutwert des Widerstandes mehr feststellen ließen. Der so stabilisierte Widerstand wurde in eine Kupfer-Schraube mit gut wärmeleitendem Kleber (Delta Bond 152) eingegossen. Eine Kalibrierung des Thermometers wurde gegen ein kommerzielles, vom Hersteller kalibriertes Germanium Thermometer (GR-200A-1000; Fa. LakeShore) im Temperaturbereich von $T = 1,4$ bis 100K vorgenommen. Der Einsatzbereich des Kohlewiderstandes beschränkte sich auf $1,4 \leq T \leq 40\text{K}$. Mit Hilfe des zur Regelung verwendeten PID-Reglers (Fa. LakeShore; DRC 91-C) ergab sich eine Genauigkeit in der Temperaturbestimmung von $\pm 1\text{mK}$ für $T = 1,4\text{K}$ und von $\pm 25\text{mK}$ bei $T = 40\text{K}$.

Der verwendete Platinwiderstand wurde direkt auf den Probenträger geklebt (Fa. LakeShore; GE-7031 varnish) und anschließend gegen ein kommerzielles Pt-100 Thermometer (Fa. LakeShore) im Temperaturbereich von $T = 30$ bis 300K kalibriert. Zur Temperaturstabilisierung wurde ein PID-Regler (Fa. LakeShore; DRC 91-C) verwendet, mit dessen Hilfe sich die Temperatur auf ca. $\pm 20\text{mK}$ bestimmen ließ.

Um die geforderte gute thermische Stabilität unter Einfluß des Magnetfeldes zu erhalten, mußte der zum Teil beträchtliche Magnetowiderstand der Thermometer berücksichtigt werden. Dazu wurde der Magnetowiderstand der Thermometer bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, indem ein kapazitiver Sensor (Fa. LakeShore; CS-401) zur Temperaturstabilisierung verwendet wurde. Diese Sensoren weisen zwar einen kleinen Magnetfeldeinfluß auf ($\Delta T/T(B = 14\text{T}) \approx 0.01\%$), be-

sitzen aber bei einer konstanten Temperatur eine zeitliche Drift, weshalb sie als Primärthermometer nicht geeignet sind.

Der Magnetowiderstand des Platins ließ sich im Rahmen der Theorie des klassischen Magnetowiderstandes nach Kohler beschreiben (Kap. 2.1) und war somit durch eine universelle Funktion bestimmbar.

Die Messungen des Kohlewiderstands ließen sich dagegen nicht durch eine einzige Gleichung beschreiben. Auch die von Steep [20] experimentell ermittelte Beziehung zwischen dem Magnetowiderstand und dem durch den Einfluß des Feldes hervorgerufenen Temperaturfehler² führte zu keinem universellen Zusammenhang. Deshalb wurde für alle relevanten Temperaturen der Magnetowiderstand des Kohlethermometers separat bestimmt.

Mit Hilfe dieser Korrekturkurven für den Magnetowiderstand der Thermometer ergibt sich, abhängig von der Temperatur, eine Temperaturstabilität von $\Delta T(B \approx 16\text{T}) = \pm 5 - 60\text{mK}$.

4.3.3 Meßgeräte und Meßwertaufnahme

Zur Messung des Widerstandes wurde eine Meßbrücke Typ R 5000 AP (Fa. Ingenieurbüro Dipl.-Phys. Axel Oeltermann; Braunschweig) in Verbindung mit einem $8\frac{1}{2}$ -stelligen Digitalmultimeter DMM 2002 (Fa. Keithley) verwendet. Bei dieser Widerstandsmeßbrücke handelt es sich um ein Exemplar einer Kleinserie, das zusammen mit dem Hersteller an die speziellen Bedürfnisse dieser Arbeit angepaßt worden war.

Bei der R 5000 AP handelt es sich um eine *quasi* Gleichstrommeßbrücke, die mit einem Rechtecksignal für den Probenstrom arbeitet, um Thermospannungen zu eli-

² Der Magnetowiderstand des Thermometers kann in eine Temperaturänderung $\Delta T(B)$ umgerechnet werden. Nach Steep beträgt dieser Temperaturfehler für alle von ihm untersuchten Temperaturen von $T = 1,8\text{K}$ bis 8K $\Delta T(B=2\text{T}) \approx 13\text{mK}$.

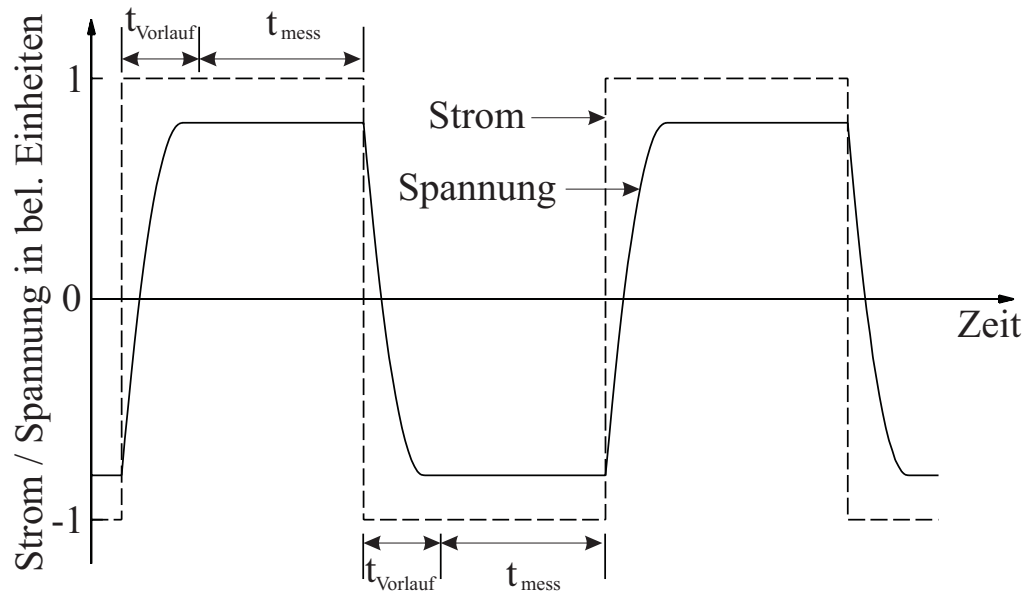


Abb. 4.4: Zeitlicher Strom- bzw. Spannungsverlauf der verwendeten Widerstandsmeßbrücke.

minieren (Abb. 4.4). Da aufgrund von z.B. Zuleitungskapazitäten ein vorgegebenes Rechteckstromsignal nie zu einem exakten Rechteckspannungssignal führt, ist es notwendig und möglich, eine sogenannte Vorlaufzeit t_{Vorlauf} einzustellen. Während dieser Zeit wird die gemessene Spannung nicht zur Ermittlung des Widerstandes verwendet. Daran anschließend wird über eine vorzugebende Zeit t_{mess} die Proben-spannung gemessen. Danach wurde der Strom umgepolt und die beiden gemessenen Proben-spannungen gemittelt. Dieser Mittelwert wurde dann über ein Digitalmul-timeter per Computer eingelesen und unter Berücksichtigung der Größe des Pro-benstromes sowie einiger Verstärkungsstufen konnte dann der Probenwiderstand berechnet werden.

Die Bestimmung der benötigten Vorlaufzeit geschah mit Hilfe eines Oszilloskopes (Typ 54600B; Fa. Hewlett-Packard), das eine zeitliche Darstellung des Spannungs-

signals ermöglichte. Die Meßfrequenzen der Widerstandsmeßbrücke liegen im Bereich von 2kHz bis zu 25mHz je nach gewählter Meß- und Vorlaufzeit. Der Meßstrom kann von 0,3nA bis zu 10mA eingestellt werden. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde für die niederohmigsten Proben ($R \approx 120\Omega$) ein Meßstrom von 1mA mit einer Meßfrequenz von $\approx 1\text{kHz}$ verwendet. Die Kombination aus dem verwendeten Probenträger (siehe oben) und der Widerstandsmeßbrücke ermöglichte schließlich die Messung von Widerständen bis zu 1-2 G Ω .

Die absolute Genauigkeit der Widerstandsmeßbrücke beträgt aufgrund von Ungenauigkeiten im Absolutwert des Stromes und der angegebenen Verstärkungsfaktoren $\approx 10^{-4}$ laut Herstellerangabe. Da in dieser Arbeit nur relative Widerstandsänderungen ($\Delta R/R$) betrachtet werden, auf die diese multiplikativen Fehler keinen Einfluß haben, betrug die resultierende relative Meßauflösung maximal $\approx 10^{-6}$.

Die in dieser Arbeit dargestellten Magnetowiderstandsmessungen wurden alle an der Hochmagnetfeldanlage der TU Braunschweig durchgeführt. Bei dem zur Verfügung stehenden Magneten handelt es sich um eine wassergekühlte Bitter-Spule, durch die ein Strom von maximal 20 kA ($B \approx 16,2\text{T}$) fließt. Der konstante Strom wies ein sehr kleines Rippel und eine kleine Langzeitdrift von nur $\pm 1,5 \cdot 10^{-6}$ auf. Die Feldhomogenität betrug 10^{-3} innerhalb eines Volumens von 1cm^3 .

Sowohl der Magnetowiderstand als auch die Temperaturabhängigkeit wurden mittels eines Computers aufgenommen³. Der zu messende Widerstand wurde als Mittelwert von circa zehn Einzelmessungen bestimmt. Alle Messungen wurden im stationären Zustand, also bei einem konstanten Feld und einer konstanten Temperatur durchgeführt. Zusammen mit dem Probenwiderstand wurde auch die Temperatur- und Magnetfeldmessung vorgenommen sowie bei den Magnetowiderstandsmessungen automatisch die oben angesprochene Korrektur der Thermometerwiderstände unter Feldeinfluß durchgeführt.

³ Die verwendeten Units für dieses Turbo-Pascal Programm wurden von Herrn Dipl.-Phys. H. Neemann erarbeitet.

4.4 Meßablauf

Im folgenden ist der Ablauf für eine Meßsequenz stichwortartig zusammengestellt:

- Die Proben wurden durch Sublimieren hergestellt.
- Mittels UV-Belichtung in einer Methanolatmosphäre wurde der Wasserstoff in die Probe eingebracht (photochromer Effekt). Durch geeignete Wahl der Belichtungszeit und -stärke wurde der gewünschte Widerstandswert erreicht.
- Anschließend wurde die Probe in den Probenhalter eingebaut und sofort im Kryostaten in einer Helium-Atmosphäre auf ca. 120K abgekühlt. In diesem Zustand war keine zeitliche Änderung der Filmeigenschaften zu beobachten.
- Der Widerstand wurde mittels 4-Punktmessung sowohl temperaturabhängig ($T = 1,4 - 300\text{K}$) als auch magnetfeldabhängig (bis zu $B \approx 16\text{T}$) bestimmt.
- Im Anschluß an die resistiven Messungen wurde die optische Absorption im Bereich von $\lambda = 190\text{nm}$ bis 1100nm aufgenommen. Für schwach dotierte Filme konnte damit der Wasserstoffgehalt bestimmt werden.
- Durch gezieltes Ausbleichen an Luft bzw. Färben mittels UV-Belichtung konnte der Widerstand erhöht bzw. erniedrigt werden. Die Filmeigenschaften werden dabei nur vom Wasserstoffgehalt und nicht von dem Färbe- bzw. Ausbleichprozeß bestimmt.

5. MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

In der Literatur sind bisher nur sehr wenige Ergebnisse über resistive Untersuchungen an H_xWO_3 bzw. H_xMoO_3 veröffentlicht worden. Insbesondere Aussagen über die Probenhomogenität und -dimensionalität sind kaum bekannt [102, 152]. Deshalb war es notwendig, Voruntersuchungen durchzuführen, die Aussagen über die Probenqualität der von uns hergestellten ÜMO-Filme erlauben. Dieses ist auch im Hinblick auf eine spätere Auswertung der gewonnenen Meßergebnisse von entscheidender Bedeutung. Zum einen sind die theoretischen Modelle von der Probendimensionalität abhängig. Zum anderen liefern Messungen inhomogener Proben nahezu beliebige Ergebnisse, die sich nicht durch Anpassung an ein theoretisches Modell beschreiben lassen. Ferner muß sichergestellt werden, daß es sich um zeitlich stabile Proben, zumindest innerhalb der Meßzeit, handelt. Durch den bei Raumtemperatur frei beweglichen Wasserstoff kann es durch Umlagerungen innerhalb der Probe zu einer zeitlichen Variation des Widerstandes kommen. Dieser Effekt ist besonders dann zu erwarten, wenn keine homogene Wasserstoffbeladung des Films vorliegt. Ferner könnte eine mögliche Beweglichkeit des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen zu einem zusätzlichen Leitungsmechanismus, der durch die H^+ -Ionen getragen wird, führen. Dieser Zusatzbeitrag würde dann eine Interpretation der Meßergebnisse nahezu unmöglich erscheinen lassen.

5.1 Voruntersuchungen

5.1.1 Probenhomogenität

Die Probenhomogenität war bereits Gegenstand einer früheren Arbeit [157], weshalb hier nur die wichtigsten Ergebnisse angeführt werden sollen. Es wurden resistive Untersuchungen an quadratischen Proben mittels der van der Pauw-Methode durchgeführt [158]. Diese Konfiguration erlaubt es, Aussagen über einen möglichen Widerstandsgradienten innerhalb der Probe zu treffen [159]. Da der Widerstand der ÜMO von der Dotierungskonzentration bestimmt wird (Kap. 3.2.3), lassen sich mit dieser Methode Aussagen über die Homogenität der Probenfärbung treffen. Es hat sich herausgestellt, daß elektrochrom gefärbte Proben, die mittels Indium in einem Elektrolyten gefärbt wurden (Kap. 3.3.1), sehr stark zu Inhomogenitäten neigen. Die Ursache liegt in der punktuellen Wasserstoffbeladung der Probe an den Stellen, an denen der Film direkten Kontakt mit dem Indium hat.

Die mittels des photochromen Prozesses mit Wasserstoff beladenen Proben zeigen dagegen kein Anzeichen eines Wasserstoffgradientens, da hier der Wasserstoff gleichmäßig über die gesamte Probenoberfläche eingebracht wird.

5.1.2 Untersuchung der Langzeitstabilität

Da eine Meßsequenz während mehrerer Tage durchgeführt wird, dürfen sich die Probeneigenschaften innerhalb dieser Zeit nicht ändern. Die gute Langzeitstabilität der hier verwendeten Proben wird aus Abb. 5.1 sichtbar. Aufgrund der langen Meßzeit von ca. drei Tagen für die komplette Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes wurde die Messung i. allg. in mehreren Temperaturschritten durchgeführt. Zusätzlich wurde zwischendurch der Magnetowiderstand bei verschiedenen Temperaturen gemessen, so daß die Proben innerhalb einer Messung mehrmals über einen weiten Temperaturbereich abgekühlt und wieder aufgewärmt wurden. Als ein

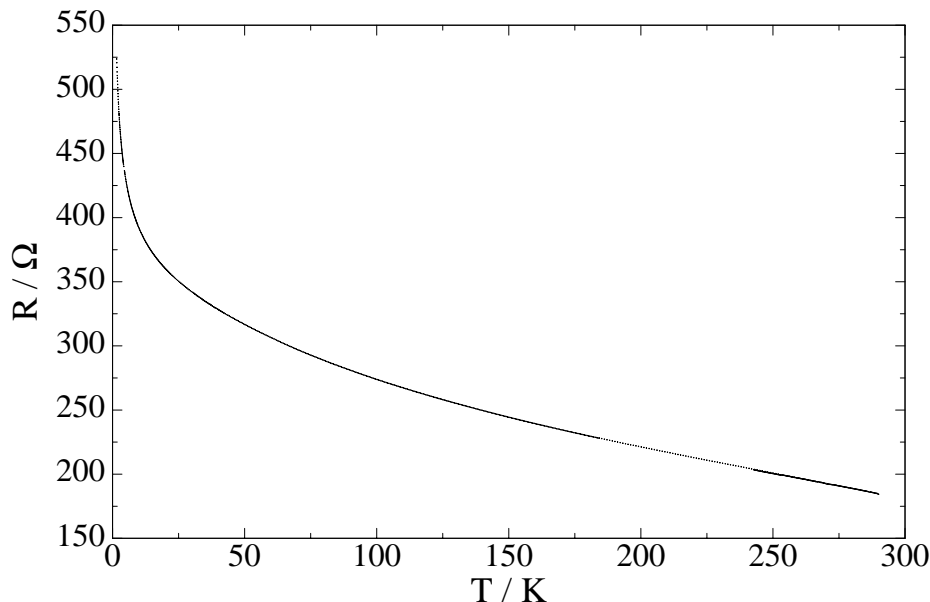


Abb. 5.1: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes als Beispiel für eine gute Langzeitstabilität. Die Meßdaten wurden innerhalb von drei Tagen in folgenden Temperaturschritten aufgenommen a) $T = 290 - 240\text{K}$, b) $T = 4,2 - 1,5\text{K}$, c) $T = 4,2 - 40\text{K}$, d) $T = 30 - 185\text{K}$ und e) $T = 185 - 270\text{K}$. Die verschiedenen Intervalle weisen eine sehr gute Übereinstimmung untereinander auf.

Beispiel ist in Abb. 5.1 die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes eines quasiamorphen H_xWO_3 -Films dargestellt. Diese Meßkurve wurde wie folgt aufgenommen: Am ersten Meßtag wurde der Widerstand von $T = 290\text{K}$ bis 240K gemessen. Am zweiten Tag wurde die Temperaturabhängigkeit von $T = 4,2\text{K}$ bis $1,5\text{K}$, von $T = 4,2\text{K}$ bis 40K sowie von $T = 30\text{K}$ bis 185K bestimmt. Am dritten Tag wurde dann von $T = 185\text{K}$ bis 270K gemessen¹. Die möglichen Änderungen der Probe sind so gering, daß sie innerhalb der Meßauflösung nicht erkennbar sind. Damit ist von einer ausreichenden Stabilität für die im folgenden vorgestellten Messungen auszugehen.

¹ Die Reihenfolge und die Größe der Temperaturintervalle ergeben sich aus meßtechnischen Gründen (Kap. 4.3.2).

5.1.3 Untersuchung der Probendimensionalität

Die Bestimmung der Probendimensionalität ist entscheidend für die späteren Anpassungen der Meßdaten mit den verschiedenen theoretischen Modellen [68, 8]. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben sind mit einer Dicke von $d \approx 500 - 1500\text{nm}$ deutlich dicker als die typischen zweidimensionalen Filme mit $d \approx 10\text{nm}$ [14, 17]. Von Crandall et al. [3] wurde jedoch aufgrund ihrer Messungen zur Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von H_xWO_3 -Filmen eine mögliche Zweidimensionalität vermutet.

Magnetowiderstandsuntersuchungen im metallischen Bereich sind eine geeignete Methode, um Aussagen über die Dimensionalität einer Probe treffen zu können. Bei dreidimensionalen Proben ist der Magnetowiderstand unabhängig von der Anordnung des Magnetfeldes relativ zur Stromrichtung innerhalb der Probe. Für zweidimensionale Proben ergibt sich dagegen ein signifikanter Unterschied zwischen den

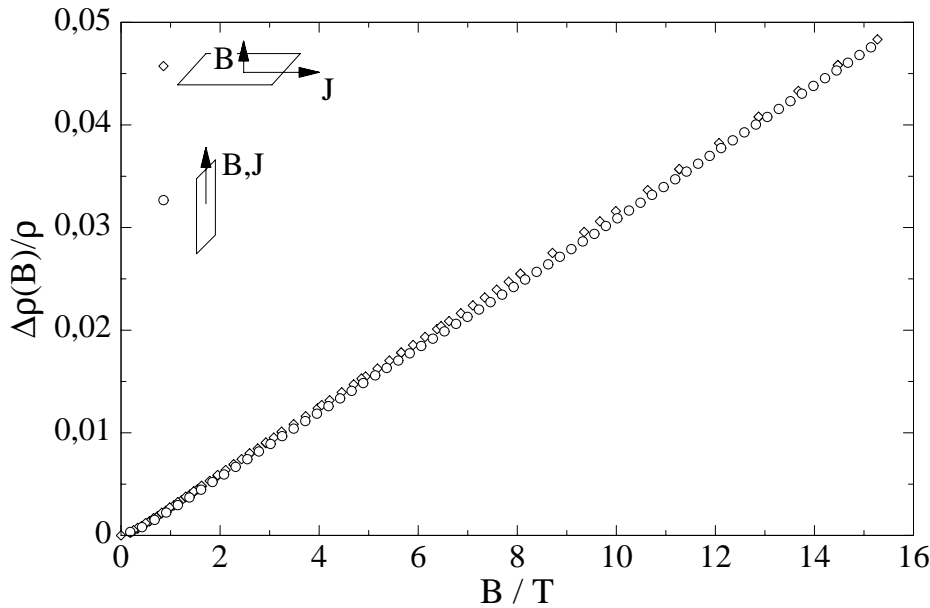


Abb. 5.2: Magnetowiderstand von H_xWO_3 für die Konfigurationen Probenoberfläche parallel bzw. senkrecht zum Magnetfeld.

beiden Anordnungen Magnetfeld parallel bzw. senkrecht zur Filmoberfläche[160].

Um dieses unterschiedliche Verhalten für die Untersuchung der Probendimensionalität auszunutzen, wurde bei einer Probe der Magnetowiderstand bei $T = 4,2\text{K}$ einmal mit $B \perp J$ und einmal mit $B \parallel J$ gemessen (Abb. 5.2). Es handelte sich dabei um einen quasiamorphen H_xWO_3 Film mit einer Dicke von $d \approx 0,65\mu\text{m}$. Zuerst wurde die Richtung $B \perp J$ vermessen und anschließend der Magnetowiderstand für $B \parallel J$ bestimmt. Um von der einen Anordnung zur anderen zu wechseln, war es notwendig, die Probe aufzuwärmen, damit sie dann gedreht werden konnte. Im Rahmen der Meßunsicherheit, die im wesentlichen durch den Aufwärm- und Abkühlzyklus bestimmt wird, weisen die beiden Messungen dasselbe Verhalten auf. Ein signifikanter Unterschied, wie er bei metallischen zweidimensionalen Filmen beobachtet wird [160], ist hier nicht zu erkennen. Die Filmeigenschaften des H_xWO_3 entsprechen demnach denen eines dreidimensionalen Systems.

5.1.4 Einfluß des Dotierungsatoms auf den Leitungsprozeß

Die Beweglichkeit des Wasserstoffions im ÜMO-Film ist eine notwendige Voraussetzung für den Dotierungsmechanismus der Proben. Um diesen möglichen Beitrag des H^+ -Ions zu untersuchen, wurde anstelle des Wasserstoffes Deuterium in den Film eingebracht, indem der Film in einer Atmosphäre aus deuteriertem Methanol belichtet wurde. Gavriljuk et al. [150] zeigten, daß bei dieser Herstellungsmethode D_xWO_3 gebildet wird. Wenn das H^+ -Ion am Ladungstransport beteiligt ist, so sollte durch die Massenverdopplung beim D_xWO_3 ein deutlicher Einfluß auf den Leitungsmechanismus nachweisbar sein.

Die Messungen des Magnetowiderstandes wurden an zwei aus verschiedenen Chargen stammenden quasiamorphen Proben durchgeführt (Abb. 5.3). Die Schichtdicken betrugen dabei $d(\text{D}_x\text{WO}_3) \approx 900\text{nm}$ und $d(\text{H}_x\text{WO}_3) \approx 1200\text{nm}$. Der aus den Geometriedaten ermittelte spezifische Widerstand betrug für den ersten Meßdurchlauf

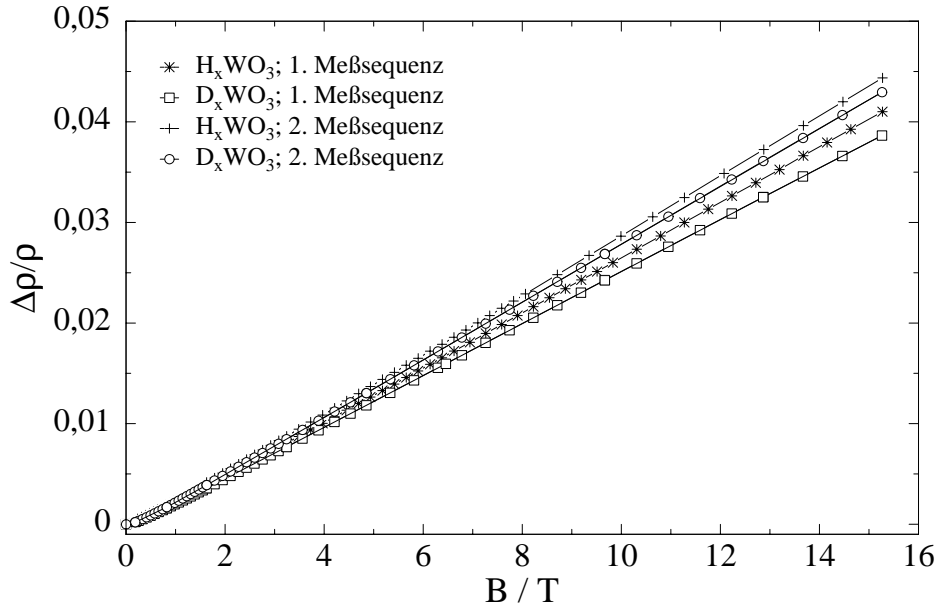


Abb. 5.3: Magnetowiderstand von H_xWO_3 und D_xWO_3 bei $T = 4,2K$. Gemessen wurde jeweils mit der Startdotierungskonzentration (erste Meßsequenz) und nach einem Ausbleichschritt an Luft (zweite Meßsequenz).

$\rho(D_xWO_3) \approx 5400\mu\Omega\text{cm}$ bzw. $\rho(H_xWO_3) \approx 5600\mu\Omega\text{cm}$. Im Anschluß an die erste Meßsequenz wurde jeweils die Probe an der Luft gelagert, um den Wasserstoff- bzw. Deuteriumgehalt zu vermindern. Die spezifischen Widerstände für den zweiten Durchlauf betrugen dann $\rho(D_xWO_3) \approx 6200\mu\Omega\text{cm}$ bzw. $\rho(H_xWO_3) \approx 6300\mu\Omega\text{cm}$.

Aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Widerstände überdecken sich die in Abb. 5.3 dargestellten Magnetowiderstandsverläufe nicht vollständig. In Kap. 5.5 ist gezeigt, daß für metallische Proben der Magnetowiderstand mit ansteigendem spezifischen Widerstand zunimmt. Dieses entspricht den in Abb. 5.3 dargestellten Meßdaten. Die niederohmigste Probe, D_xWO_3 ; erste Meßsequenz, weist den kleinsten Magnetowiderstand auf. Mit zunehmendem Widerstand wird auch der Magnetowiderstand größer unabhängig vom Dotierungsatom. Die Differenzen im Magnetowiderstand beruhen also auf den unterschiedlichen spezifischen Widerständen der Proben. Der Kurvenverlauf des Magnetowiderstandes läßt keine Unterschiede

erkennen, die auf einen Einfluß des Dotierungsatoms deuten würden. Somit kann gefolgert werden, daß der Stromtransport ausschließlich von den Elektronen getragen wird und das Dotierungsatom keinen Beitrag liefert.

5.2 Resistive Messungen an quasiamorphen

H_xWO_3 -Filmen

Im folgenden sind die Ergebnisse der resistiven Untersuchungen an quasiamorphen H_xWO_3 -Filmen dargestellt. Dazu wurde jeweils nach einer Meßsequenz, die aus der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit sowie des Magnetowiderstandes bei verschiedenen Temperaturen bestand, die Wasserstoffkonzentration der Probe variiert und anschließend die nächste Sequenz durchgeführt. Die hier präsentierten Messungen wurden an drei Proben durchgeführt, die alle aus derselben Aufdampfcharge stammen. Im Prinzip wären alle Messungen auch mit nur einer Probe durchführbar gewesen, jedoch zerbrach zweimal das Substratglas aufgrund thermischer Spannungen, die beim Einkühlen bzw. beim Aufwärmen auftraten, so daß eine neue Probe verwendet werden mußte. Die drei Proben weisen jedoch nahezu dieselben physikalischen Eigenschaften auf, so daß die resistiven Ergebnisse miteinander vergleichbar sind.

Die Schichtdicke d der quasiamorphen Filme wurde durch die Messung der Transmission der unbeladenen Proben ermittelt [142, 156]. Aufgrund von Interferenzen gleicher Neigung ergeben sich Minima und Maxima in der Transmission (Abb. 5.4), aus denen mit Hilfe der folgenden Gleichung d berechnet wurde.

$$\frac{1}{d} = 2n^* \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \quad (5.1)$$

mit den Wellenlängen λ_1 und λ_2 zweier benachbarter Maxima oder Minima und dem Brechungsindex n^* .

Mit einem Brechungsindex von $n^* = 2$ ergab sich $d \approx 1050 \pm 100\text{nm}$ für die ersten beiden Proben und $d \approx 1150 \pm 100\text{nm}$ für die dritte Probe. Die weiteren Herstellungsparameter entsprechen denen, wie sie in Kap. 4.1 beschrieben sind.

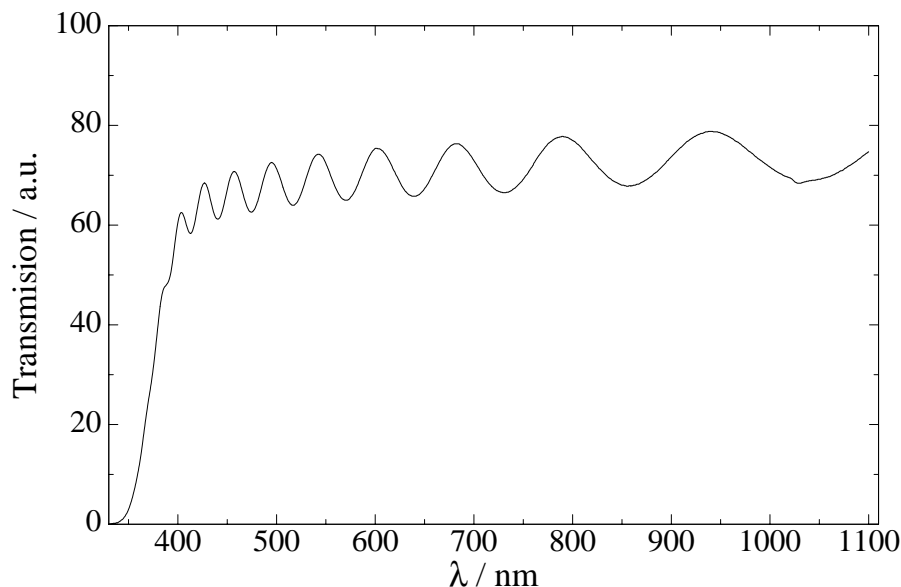


Abb. 5.4: Wellenlängenabhängigkeit der Transmission für die ungefärbte Probe K015.

In Abb. 5.5 ist der aus der Geometrie ermittelte spezifische Widerstand (Kap. 4.3.1) für verschiedene Wassertoffkonzentrationen über der Temperatur dargestellt. Es wurde dazu eine Mott-VRH Auftragung verwendet, die es gestattet, den großen gemessenen Widerstandsbereich sinnvoll darzustellen. Die Messungen, die in Abb. 5.5 mit 1 bis 5 bezeichnet sind, wurden an der ersten Probe K011 durchgeführt. Die H-Konzentration wurde dabei sukzessive nach jeder Messung durch UV-Belichtung erhöht. Bei den Messungen 6 bis 9 handelt es sich um die zweite Probe K013, bei der auch nach jeder Messung der Film mit UV belichtet wurde. Die restlichen Messungen 10 bis 23 wurden alle an der dritten Probe K015 durchgeführt. Für die Messungen 10 bis 12 wurde nach jeder Meßsequenz eine UV-Belichtung durchgeführt. Mit dem bis dahin verwendeten kommerziellen *Geldscheinprüfer* als UV-Lampe (Kap. 4.2) ließ sich jedoch keine weitere Erhöhung der Wasserstoffkonzentration mehr erzielen, so daß stattdessen die Quecksilberkurzbogen-Lampe verwendet wurde. Die UV-Intensität dieser Lampe ist so hoch, daß trotz einer kurzen Belichtungszeit von nur einigen Minuten eine spezifische Leitfähigkeit erreicht wur-

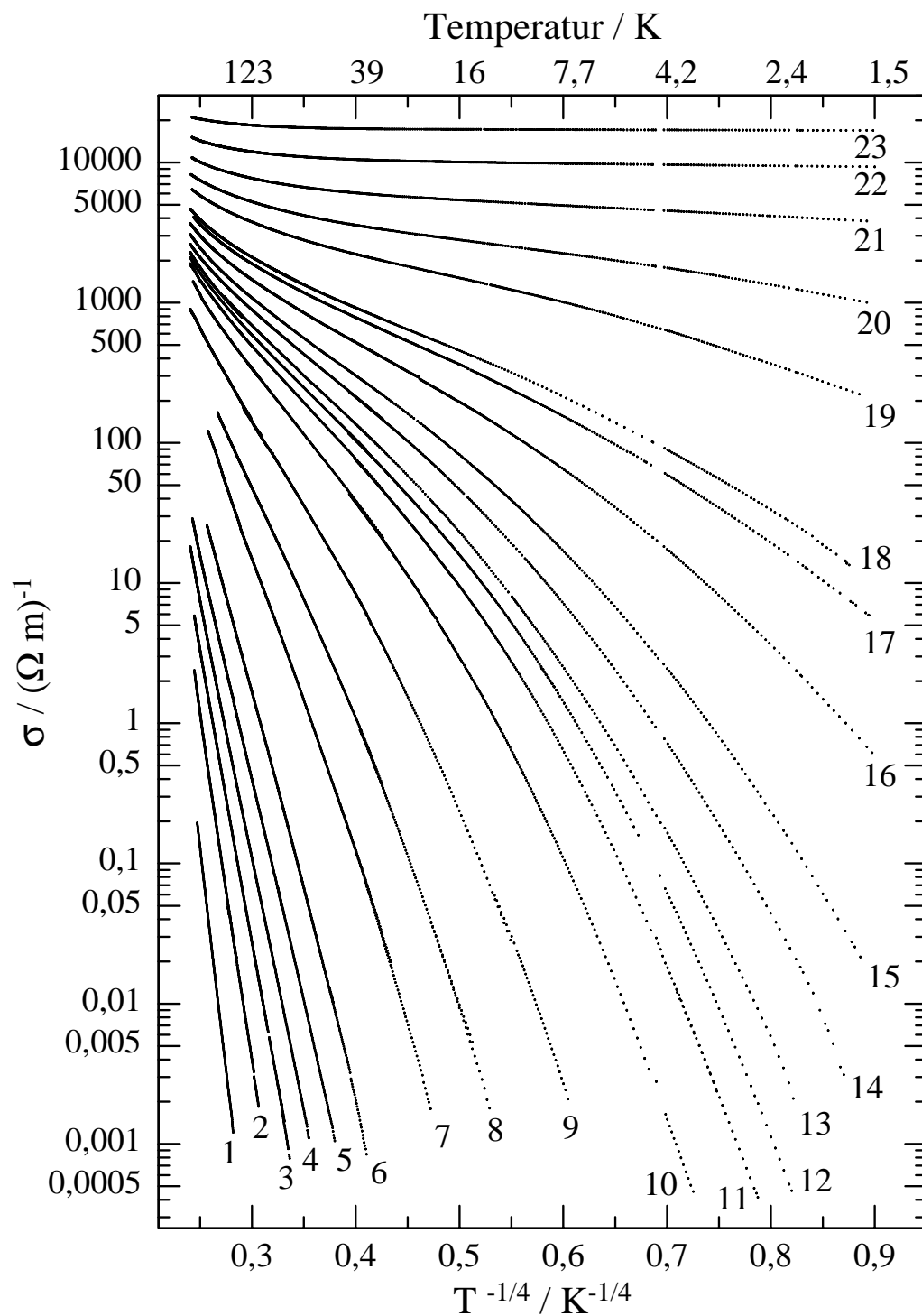


Abb. 5.5: Mott-VRH Auftragung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von quasicrystallinem H_xWO_3 nach Gl. 2.50. Probe K011: Meßsequenz 1 - 5; K013: 6 - 9; K015: 10 - 23.

de (Sequenz 18), die deutlich größer war als die der letzten Meßsequenz 13. Um den Zwischenbereich untersuchen zu können, wurde der Film nach Beendigung der Sequenz 18 bei Raumtemperatur an der Luft gelagert, um den Wasserstoffgehalt zu verringern. Entsprechend wurde dieses auch nach der 17., 16. und 15. Meßsequenz durchgeführt. Die Lagerungszeit an der Luft betrug jeweils bis zu mehreren Stunden, bis schließlich der regelmäßig kontrollierte Probenwiderstand den gewünschten Wert erreicht hatte. Im Anschluß an die 14. Sequenz wurde die Probe erneut mit der Quecksilberkurzbogen-Lampe belichtet. Durch eine UV-Belichtung von mehreren Stunden wurde die höchste Wasserstoffkonzentration, die mittels des photochromen Prozesses möglich ist, in den Film eingebracht. Nach Messung dieser 23. Meßsequenz wurde die Probe wieder gezielt an der Luft gebleicht und die Messungen 22 bis 19 sukzessive durchgeführt.

In Abb. 5.6 ist die aus der Geometrie berechnete spezifische Leitfähigkeit (Kap. 4.3.1) gegen $T^{1/2}$ für einige ausgewählte Meßsequenzen aufgetragen. Diese Art der Darstellung wurde gewählt, da nach der Theorie der Elektron-Elektron-Wechselwirkung (EEW) die spezifische Leitfähigkeit proportional zu $T^{1/2}$ ist (Kap. 2.3.2). Unter der Voraussetzung, daß die EEW den Leitungsmechanismus bei tiefen Temperaturen dominiert, ist dann eine Extrapolation für $T \rightarrow 0K$ möglich (Abb. 2.7).

Für das H_xWO_3 ist jedoch in dem hier untersuchten Temperaturbereich die EEW nicht so dominant, so daß die Wurzelabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit nur über einen kleinen Temperaturbereich erfüllt ist, der aber für eine Extrapolation ausreichend ist. Die 21. Meßsequenz stammt von einer metallischen Probe, da die Extrapolation für $T \rightarrow 0K$ einen positiven Wert für σ_0 von $\sigma_0 \approx 25(\Omega\text{cm})^{-1}$ ergibt (Kap. 2.2). Für die 20. Meßsequenz ergibt sich dagegen ein negativer Wert für σ_0 , so daß die Probe bei dieser Messung bereits ein quasi-Isolator war.

Damit ergibt sich, daß der H_xWO_3 -Film bei den Sequenzen 1 bis einschließlich 20 einen quasi-isolierenden Charakter aufwies, während bei den Meßsequenzen 21 bis 23 ein Metall vorlag.

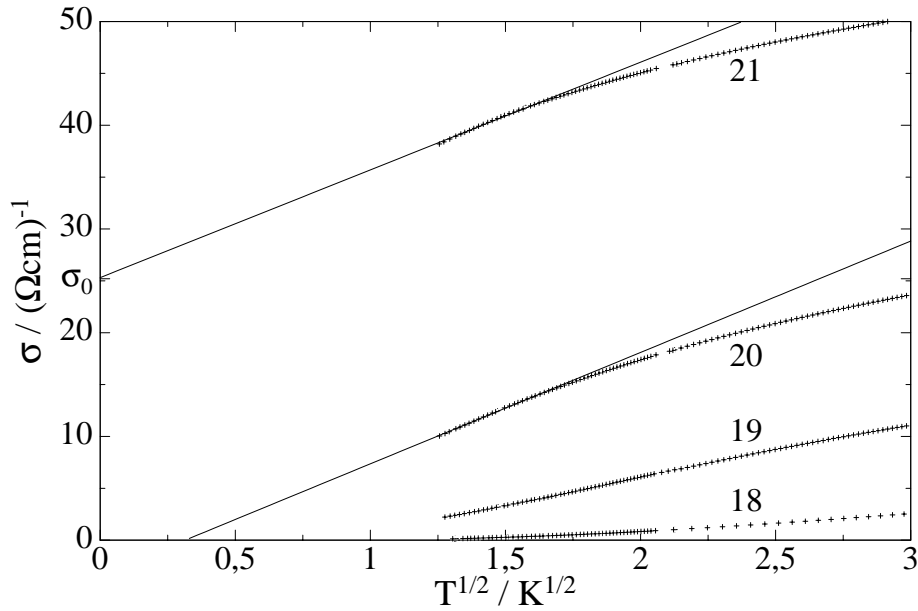


Abb. 5.6: Bestimmung des MIT durch Extrapolation zu $T \rightarrow 0\text{K}$. Die Geraden sind Theorieanpassungen für die EEW (Gl. 2.29), mit deren Hilfe σ_0 bestimmt werden kann.

Für die genauere Bestimmung des MIT im H_xWO_3 wären weitere Widerstandsmessungen bei tieferen Temperaturen und mit feineren Abstufungen für den Wasserstoffgehalt zwischen den einzelnen Meßsequenzen notwendig. Die Messungen bei tieferen Temperaturen hätten aufgrund der Schwierigkeiten bei der thermischen Ankopplung des Films an den noch zu konstruierenden Probenträger den Rahmen dieser Arbeit weit überschritten. Die Möglichkeit, die Ausbleichzeit von einigen Stunden auf einige Minute zu verkürzen, führt zu einer feineren Abstufung des Wasserstoffgehaltes zwischen den einzelnen Meßsequenzen. Es ist sogar denkbar, daß nach dem Durchschreiten des MIT mittels einer kurzen UV-Belichtung der Wasserstoffgehalt wieder soweit erhöht wird, daß die Probe erneut metallisch wird. Mit Hilfe der in dieser Arbeit gefundenen Reversibilität zwischen Ausbleichen und Färben könnte der MIT mit nur einer Probe mehrfach durchfahren werden.

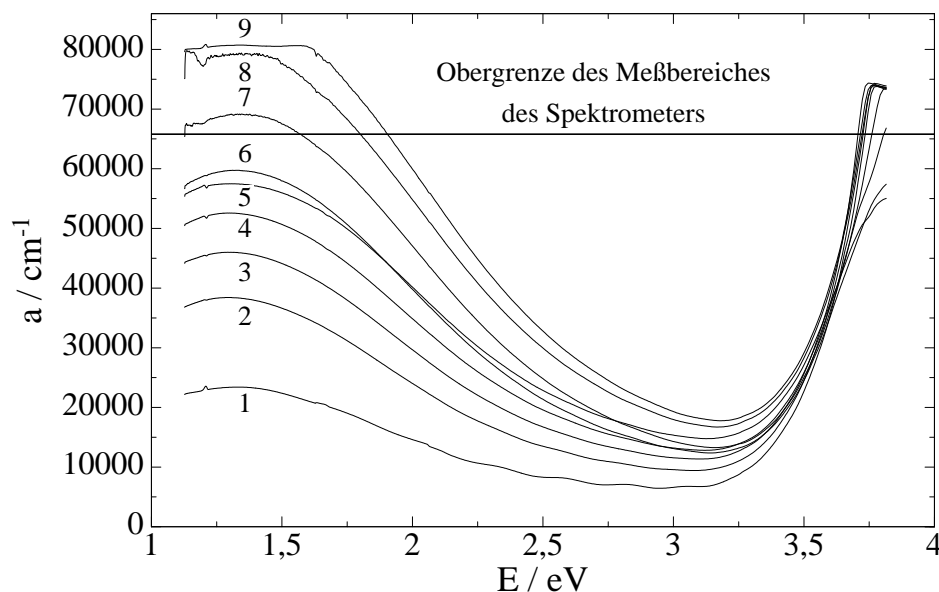


Abb. 5.7: Energieabhängiger Absorptionskoeffizient a für die Meßsequenzen 1 bis 9.

In Abb. 5.7 ist der Absorptionskoeffizient $a = \ln(10)A/d$ mit der gemessenen Absorption A und der Schichtdicke d für die Meßsequenzen 1 bis 9 dargestellt. Mit Hilfe der Smakula-Formel, Gl. 3.1, kann der Wasserstoffgehalt des Films bestimmt werden (Kap. 3.2.2). Mit einer Oszillatorstärke von $f = 0,3$ und einem Brechungsindex von $n = 2,2$ ergeben sich die in Tab. 5.1 angegebenen Farbzentrendichten N . Aus der Farbzentrendichte läßt sich unter Berücksichtigung der Dichte für quasiamorphes WO_3 mit $\rho \approx 5,3 \text{ g/cm}^3$ (Kap. 3.2.1) die Wasserstoffkonzentration x vom H_xWO_3 bestimmen.

Diese Methode zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes eines Filmes ist nicht sehr genau. Zur Berechnung der H-Konzentration muß neben der Absorption auch die Schichtdicke, der Brechungsindex, die Oszillatorstärke und die Filmdichte bekannt sein. Zudem ist der Meßbereich des hier verwendeten Spektrometers zu klein, um den niederenergetischen Bereich des Absorptionsspektrums messen zu können. Da das Absorptionsband asymmetrisch bzgl. des Maximums ist (Abb. 3.5), wurde angenommen, daß die halbe Halbwertsbreite auf der niederenergetischen Seite ca. 0,5 eV

Tab. 5.1: Bestimmung der Wasserstoffkonzentration x aus der Abb. 5.7 mit Hilfe der Smakula-Formel.

Meßsequenz	a_{max} / cm^{-1}	W_h / eV	$N \cdot 10^{20} / \text{cm}^{-3}$	x
1	23700	1,34	4,3	0,04
2	38500	1,39	7,3	0,05
3	46000	1,42	8,9	0,06
4	52900	1,45	10,0	0,07
5	57700	1,49	11,7	0,08
6	60000	1,41	11,5	0,08
7	≈ 69000	1,40	13,2	$\approx 0,09$
8	≈ 79000	1,41	15,2	$\approx 0,11$

beträgt [161]. Dieser Wert ist unabhängig vom Wasserstoffgehalt des Films. Auf der hochenergetischen Seite kann dagegen die halbe Halbwertsbreite W_{exp} experimentell ermittelt werden. Die gesamte Halbwertsbreite des Absorptionsbandes W_h ergibt sich somit zu $W_h = 0,5 + W_{exp}$. Neben diesem eingeschränkten Meßbereich ist auch die maximal zu messende Absorption des Spektrometers auf den Wert 3 beschränkt. Der zu diesem Wert zugehörige Absorptionskoeffizient ist in Abb. 5.7 eingetragen. Es ist zwar prinzipiell möglich, auch Absorptionen $A > 3$ zu messen, jedoch weisen diese Werte einen deutlich größeren Meßfehler auf bzw. geben nur eine untere Grenze für den Meßwert an (Meßsequenzen 7-9 in Abb. 5.7). Deshalb konnten keine Angaben über den Wasserstoffgehalt der Meßsequenzen 9 bis 23 getroffen werden.

5.3 Hopping-Verhalten

Wie aus Abb. 5.5 (S. 112) ersichtlich wird, bestimmt der VRH-Leitungsmechanismus die elektrischen Eigenschaften des H_xWO_3 im quasi-isolierenden Bereich. Für kleine H-Konzentrationen (Abb. 5.5 Meßsequenz 1 bis 6) ergibt sich $\ln(\sigma) \propto T^{-1/4}$ über den ganzen gemessenen Temperaturbereich in guter Übereinstimmung mit Gl. 2.50 für das Mottsche-VRH. Mit steigender Wasserstoffkonzentration entstehen jedoch bei tiefen Temperaturen Abweichungen vom Mottschen-VRH, die durch einen Übergang zu einem ES-VRH nach Gl. 2.52 erklärt werden können. In Abb. 5.8 sind die Meßergebnisse in der ES-VRH Auftragung dargestellt. Verglichen mit Abb. 5.5 zeigt Abb. 5.8, daß die Meßergebnisse der Sequenzen 7 bis 18 bei tiefen Temperaturen besser durch einen $\ln(\sigma) \propto T^{-1/2}$ Zusammenhang als durch ein Mott-VRH wiedergegeben werden. Daß dieser Übergang vom Mottschen-VRH zum ES-VRH mit abnehmender Temperatur zu erwarten ist, wurde bereits in Kap. 2.4 diskutiert.

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit wird bei den hochohmigen Proben fast vollständig durch den Exponentialterm bestimmt (Gl. 2.50). Mit steigender Leitfähigkeit gewinnt die Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors an Bedeutung, für die jedoch in der Literatur kein einheitlicher Ausdruck existiert (Kap. 2.4). In Abb. 5.9 und 5.10 sind Anpassungen mittels der Gl. 2.50 und 2.52 an die experimentellen Daten der 14. Meßsequenz mit verschiedener Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors dargestellt. Dabei wurden neben $s = 0$, also einem temperaturunabhängigen Vorfaktor, wie er häufig in der Literatur verwendet wird [162], auch die Ergebnisse von Efros und Shklovskii [88], mit $s = 1/4$ (Mott-VRH) bzw. $s = 1/2$ (ES-VRH), berücksichtigt. Darüber hinaus wurde für das Mott-VRH eine Anpassung mit den Ergebnissen von Bleibaum et al. [13], $s = 3/4$, durchgeführt.

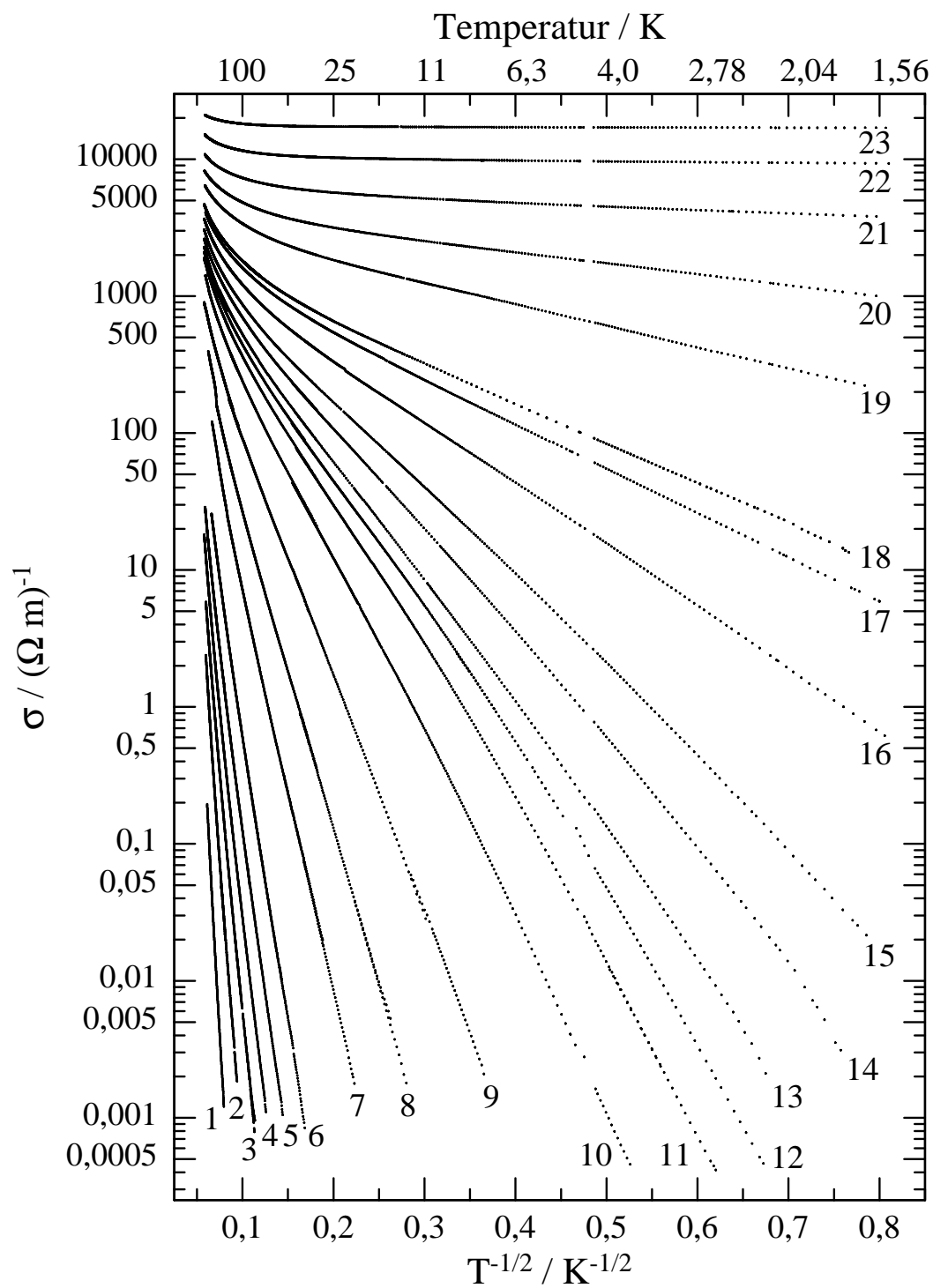


Abb. 5.8: ES-VRH Auftragung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von quasiamorphem H_xWO_3 nach Gl. 2.52. Probe K011: Meßsequenz 1 - 5; K013: 6 - 9; K015: 10 - 23.

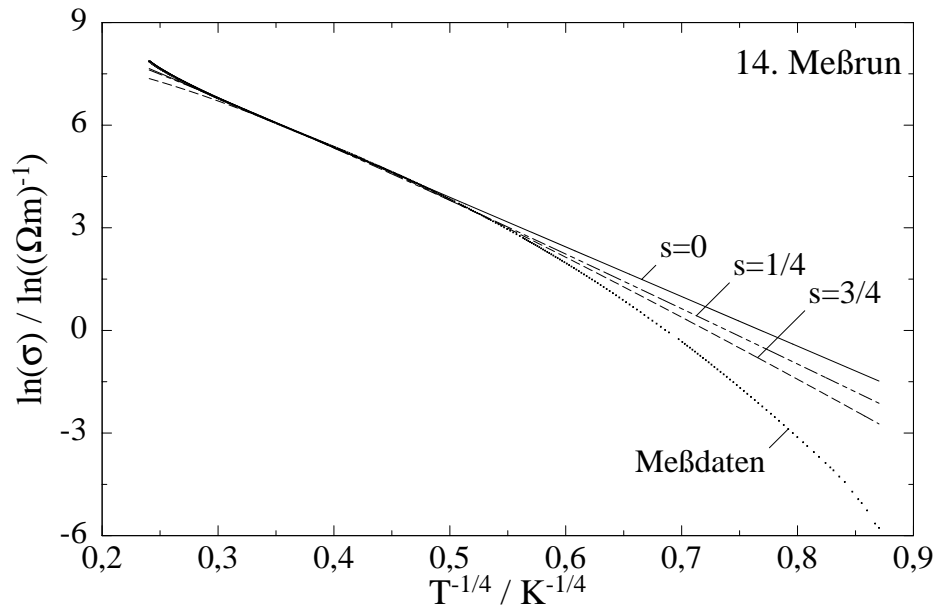


Abb. 5.9: Einfluß der Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors auf die Mottsche-VRH Leitfähigkeit $\sigma(T) = \sigma_0/T^s \exp(-(T_0^{Mott}/T)^{0,25})$.

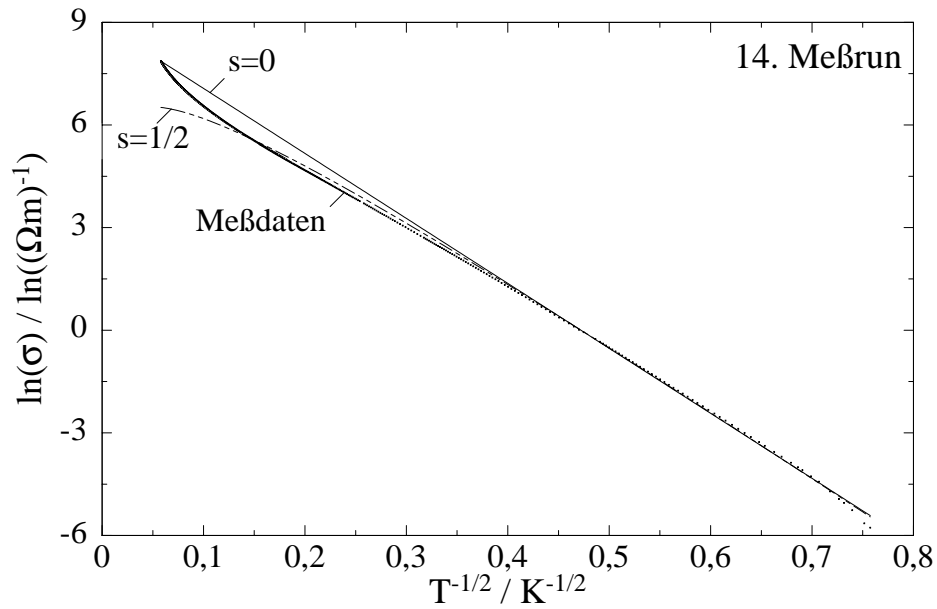


Abb. 5.10: Einfluß der Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors auf die ES-VRH Leitfähigkeit $\sigma(T) = \sigma_0/T^s \exp(-(T_0^{ES}/T)^{0,5})$.

Die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten des Vorfaktors beeinflussen die Qualität der Anpassung nur unwesentlich, so daß aus den Experimenten nicht entschieden werden kann, welche der Theorien den anderen vorzuziehen ist. Bei den hochohmigen Proben sind die aus den verschiedenen Fits gewonnenen Daten für T_0 fast identisch (Tab. 5.2). Mit steigender Leitfähigkeit wird jedoch der Unterschied zwischen den Werten für T_0 immer größer, insbesondere für den Mott-Fall.

Die Annahme $s = 0$ stellt, wie schon mehrfach angesprochen, nur eine Vereinfachung dar und wird deshalb im folgenden nicht weiter berücksichtigt. Von Bleibaum et al. existiert bisher keine theoretische Beschreibung des ES-VRH, so daß eine vollständige Diskussion der Meßdaten nur mit dem Modell von Efros und Shklovskii möglich ist.

In Tab. 5.2 ist zusätzlich zu den Werten von T_0 auch die Temperatur T^* angegeben, die den Übergang vom Mottschen-VRH zum ES-VRH kennzeichnet. Diese Temperatur ergibt sich als Schnittpunkt der beiden Theoriekurven für das Mott-VRH und das ES-VRH.

Bei hohen Temperaturen ist eine Abweichung der experimentellen Daten von dem Mottschen-VRH erkennbar (Abb. 5.5, S. 112)). Diese Differenzen entstehen durch den Beitrag von thermisch angeregten Elektronen (Gl. 2.42). Die Berücksichtigung von zwei Exponentialtermen ist ausreichend, um die Meßergebnisse bis Raumtemperatur wiedergeben zu können. Die dritte Exponentialfunktion in Gl. 2.42 kann vernachlässigt werden, da die Energielücke mit $E_{gap} \approx 3,2\text{eV}$ (Kap. 3.2.2) sehr groß ist, so daß bei Raumtemperatur nur ein verschwindend geringer Anteil der Elektronen über diese Lücke angeregt wird. In Abb. 5.11 ist die aus den Anpassungen ermittelte Energie E_2 und E_3 der beiden Exponentialfunktionen über dem Mott-Parameter T_0^{Mott} mit $s = 1/4$ dargestellt. Diese besondere Art der Auftragung wurde gewählt, da der Wasserstoffgehalt des Films nicht bestimmt werden konnte. Nach Gl. 2.47 ist T_0^{Mott} jedoch proportional zur Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ und stellt damit in erster Näherung ein Maß für die eingebrachte Wasser-

Tab. 5.2: Ermittelte Werte für T_0 für verschiedene Temperaturabhängigkeiten des Vorfaktors für Proben, die Hopping-Verhalten aufweisen. T^* kennzeichnet die Temperatur für den Übergang vom Mott- zum ES-VRH. E_2 und E_3 geben die in Abb. 5.11 dargestellten Aktivierungsenergien wieder.

Meß- sequenz	T_0^{Mott} / K			T_0^{ES} / K		T^* / K	E_2 / eV	E_3 / eV
	$s = 0$	1/4	3/4	0	1/2			
1.	$4,5 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^8$	$6,0 \cdot 10^8$	-	-	-	0,900	0,090
2.	$1,8 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^8$	-	-	-	0,569	0,070
3.	$8,4 \cdot 10^7$	$9,8 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^8$	-	-	-	0,496	0,145
4.	$4,8 \cdot 10^7$	$5,6 \cdot 10^7$	$7,6 \cdot 10^7$	-	-	-	0,321	0,158
5.	$2,8 \cdot 10^7$	$3,4 \cdot 10^7$	$4,7 \cdot 10^7$	-	-	-	0,372	0,138
6.	$1,6 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^7$	8600	9900	65	0,600	0,161
7.	$5,2 \cdot 10^6$	$6,7 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^7$	4500	5200	45	0,553	0,174
8.	$1,9 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^6$	2800	3300	40	0,791	0,188
9.	$6,7 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^6$	1600	1900	35	0,645	0,181
10.	$2,4 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^5$	$9,5 \cdot 10^5$	970	1200	33	0,209	0,075
11.	$1,3 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^5$	820	940	24	0,617	0,074
12.	$9,5 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^5$	$4,4 \cdot 10^5$	690	790	23	0,524	0,070
13.	$7,6 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$	$3,7 \cdot 10^5$	490	580	20	0,612	0,091
14.	$4,4 \cdot 10^4$	$9,4 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^5$	360	430	17	0,139	0,045
15.	$2,6 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^5$	250	310	16	0,107	0,032
16.	$9,0 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^4$	$7,7 \cdot 10^4$	110	150	14	0,073	0,023
17.	$4,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$	55	84	9	0,065	0,019
18.	$2,7 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^4$	45	71	7	0,071	0,020
19.	$2,3 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$	$7,9 \cdot 10^3$	13	29	6	0,030	0,010
20.	$3,0 \cdot 10^1$	$2,6 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^3$	3	13	3	0,020	0,006

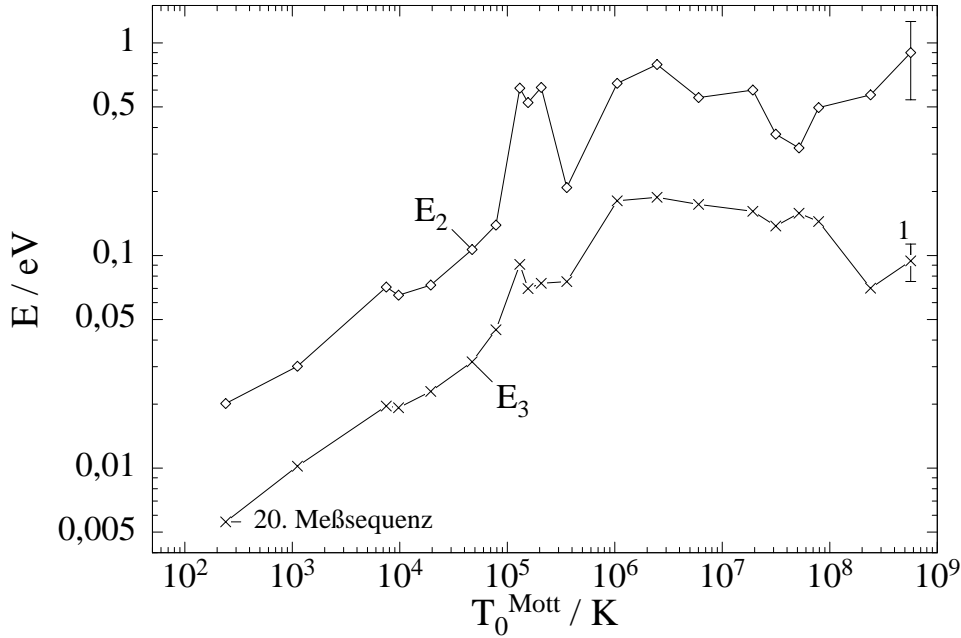


Abb. 5.11: Thermische Aktivierungsenergie E_2 und E_3 vs. T_0^{Mott} .

stoffkonzentration dar.

Die Genauigkeit in der Bestimmung der Energiewerte E_2 und E_3 kann zu $\pm 40\%$ bzw. $\pm 20\%$ abgeschätzt werden. Besonders die Energie E_2 weist aufgrund des kleinen Beitrags dieser Exponentialfunktion, verglichen mit dem des Mottischen-VRH und dem der anderen Exponentialfunktionen eine große Schwankung auf. Deshalb weisen auch in der Abb. 5.11 bzw. der Tab. 5.2 die Werte von E_2 eine größere Streuung auf als die von E_3 .

Für die Energie E_3 ist für kleine H-Konzentrationen mit zunehmender Dotierung, also mit abnehmendem T_0^{Mott} , eine leichte Zunahme zu erkennen, während die Energie E_2 nahezu konstant bleibt. Mit weiter steigender Wasserstoff-Konzentration streben schließlich beide gegen den Wert Null.

Solch ein Verlauf der Anregungsenergien wurde auch an p bzw. n-dotiertem Germanium gefunden [80, 81]. In diesem Material steigt E_3 proportional zu $N^{1/3}$, mit der Dotierungskonzentration N an, um dann genauso wie E_2 bei Annäherung an den

MIT gegen Null zu streben. Der leichte Anstieg für E_3 entsteht durch eine Erhöhung des Coulomb-Potentials der Störstellen durch die neu hinzudotierten Atome [82]. Steigt die Dotierungskonzentration weiter an, so erhöht sich die Überlappung der Wellenfunktionen von den Störstellen, und die Wahrscheinlichkeit für das Hüpfen eines Elektrons zum nächsten Nachbarn wird erhöht. Dieses führt dann zu einer Abnahme von E_3 . Eine Vergrößerung des Überlappungsbereichs führt auch zu einer Verminderung der Energielücke zwischen dem unteren und oberen Hubbard-Band und damit zu der Verringerung von E_2 mit steigender H-Konzentration [81].

5.3.1 Magnetowiderstand

Neben der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes wurde für jede Meßsequenz auch der Magnetowiderstand bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die in Abb. 5.12 bis 5.17 dargestellten Messungen zeigen nur einen repräsentativen Teil der durchgeführten Untersuchungen, aus dem die Variation des Magnetowiderstandes in Abhängigkeit von der H-Konzentration ersichtlich wird. Zusammen mit den Meßdaten ist jeweils eine theoretische Anpassung der Form $\ln(R(B)/R) = c_1 B + c_2 B^2$ mit angegeben. Diese Gleichung ist eine Kombination des positiven Magnetowiderstandes für kleine Magnetfelder nach Gl. 2.56 und des negativen Magnetowiderstandes nach Gl. 2.66².

Für die Messungen mit kleinen Wasserstoffkonzentrationen ergibt sich ein relativ kleiner negativer Magnetowiderstand, der nur schwach temperaturabhängig ist (Abb. 5.12). Mit zunehmender H-Dotierung wird ein positiver Beitrag zum Magnetowiderstand offensichtlich (Abb. 5.13), der deutlich temperaturabhängig ist und mit steigender Dotierungskonzentration zunimmt.

² Da in der Perkolationstheorie Ausdrücke mit $\ln(R(B)/R)$ verwendet werden, müssen die Beiträge des positiven und negativen Magnetowiderstandes, so wie angegeben, addiert werden [9].

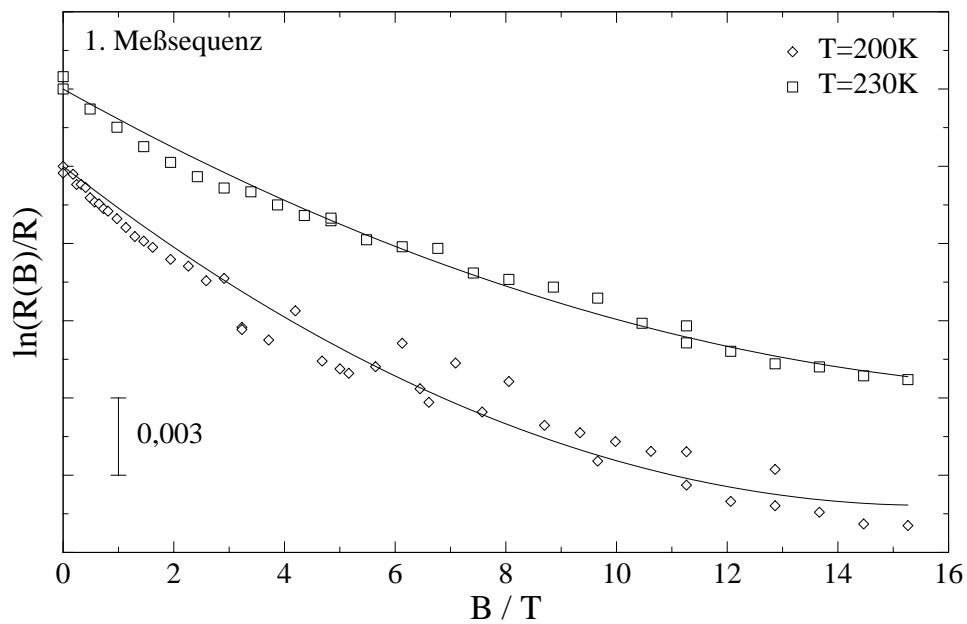


Abb. 5.12: Magnetowiderstand der ersten Meßsequenz.

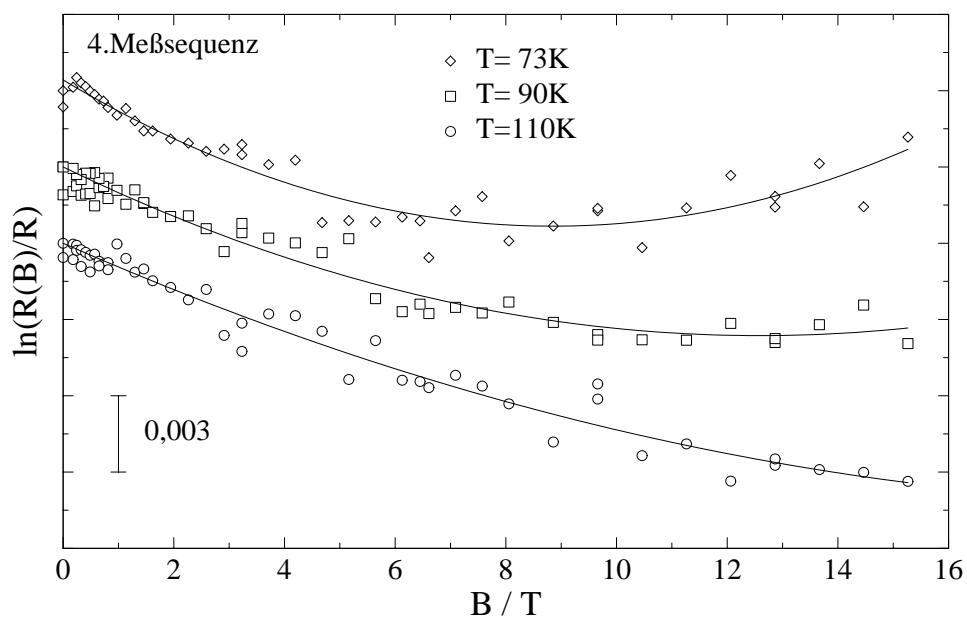


Abb. 5.13: Magnetowiderstand der vierten Meßsequenz.

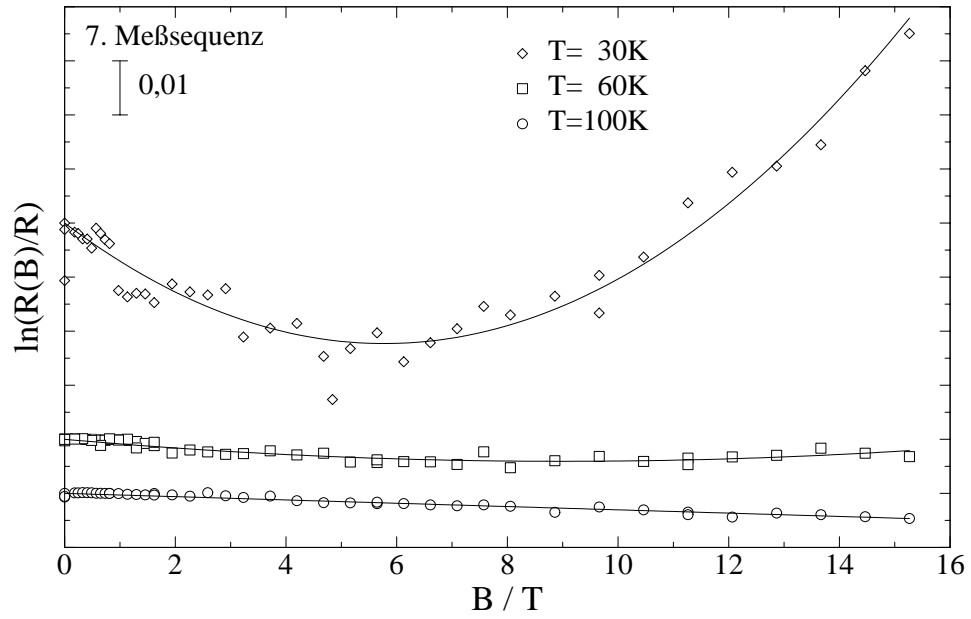


Abb. 5.14: Magnetowiderstand der siebten Meßsequenz.

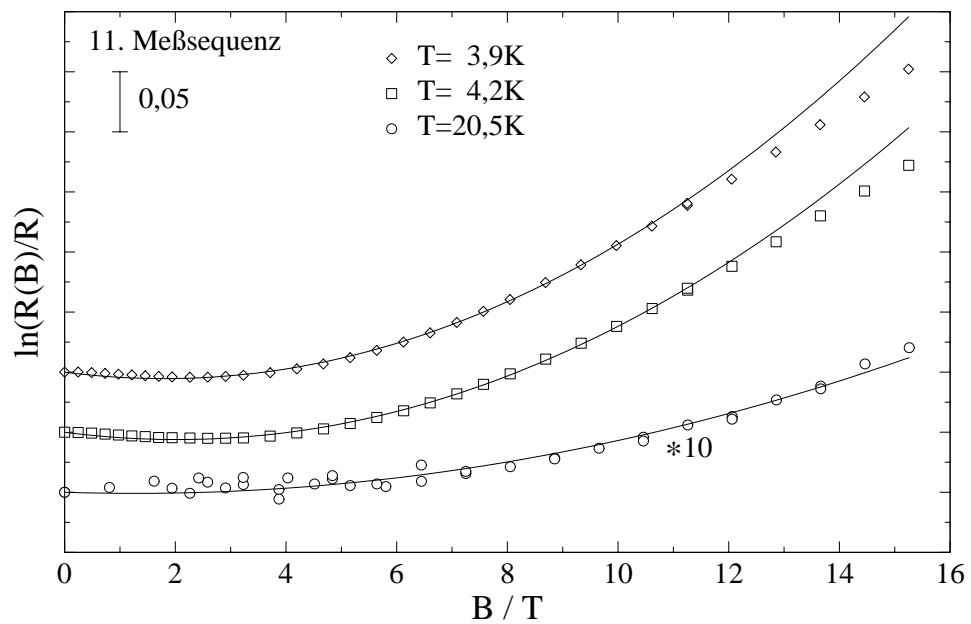


Abb. 5.15: Magnetowiderstand der 11. Meßsequenz.

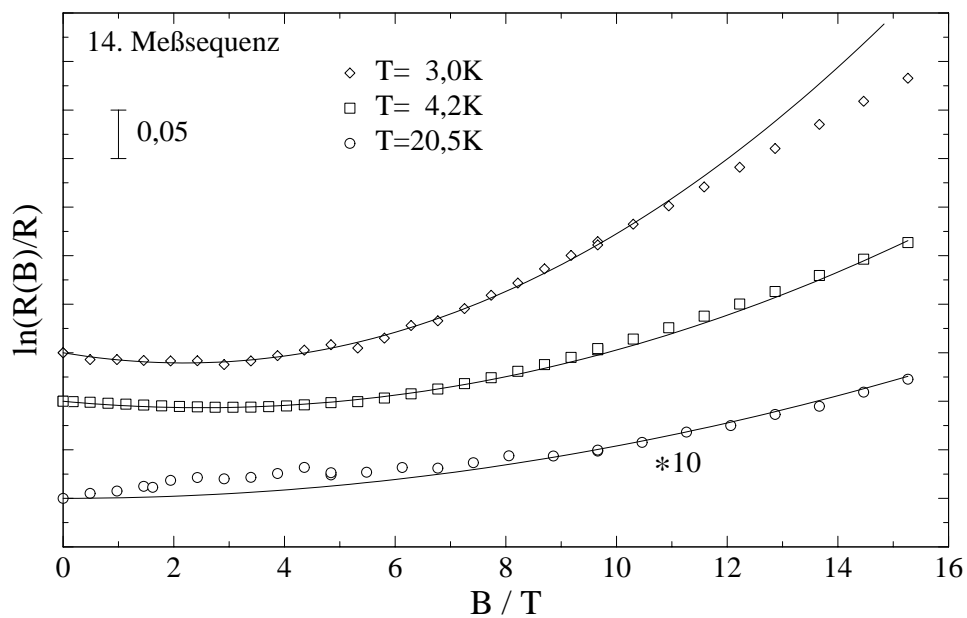


Abb. 5.16: Magnetowiderstand der 14. Meßsequenz.

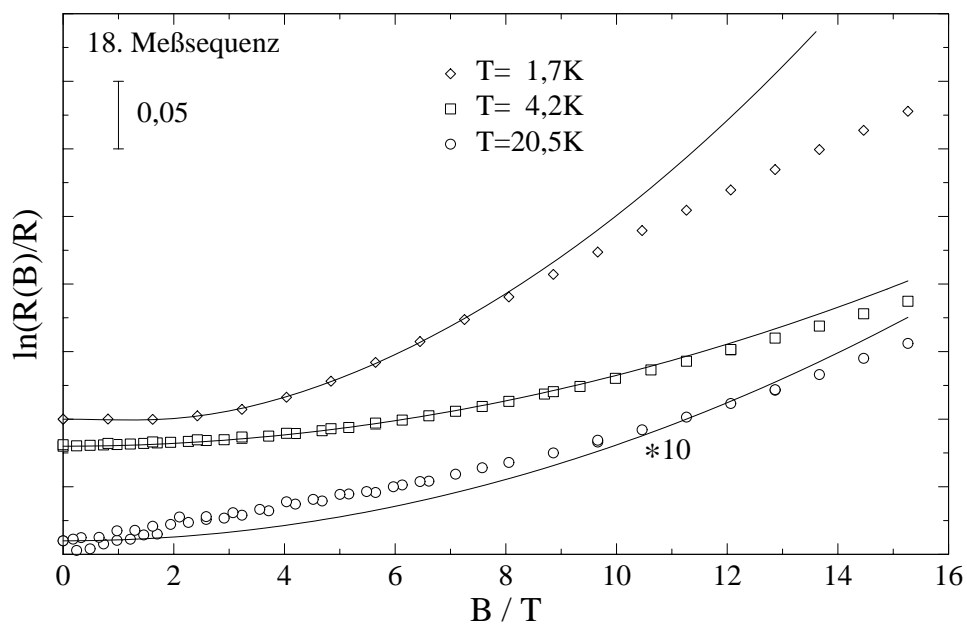


Abb. 5.17: Magnetowiderstand der 18. Meßsequenz.

Die Ursache für diesen nahezu nicht vorhandenen Magnetowiderstand bei geringen H-Konzentrationen ist der kleine Bohrsche Radius a_B im H_xWO_3 (Abb. 5.18). Der in Abb. 2.3 eingetragene Wert für Na_xWO_3 beträgt nach Edwards et al. [31] $a_B \approx 1,3\text{\AA}$ und ist somit ein bis zwei Größenordnungen kleiner als z.B. im dotierten Germanium. Nach Gl. 2.56 ist der positive Magnetowiderstand $\ln(R(B)/R) \propto a_B^4 (T_0^{Mott})^{3/4} B^2$, so daß trotz des bei den hochohmigen Proben relativ großen Wertes für T_0^{Mott} (Tab. 5.2) nur ein sehr kleiner positiver Beitrag zum Magnetowiderstand zu erwarten ist, der im Rahmen der Meßauflösung nicht sichtbar ist.

Erst mit steigender H-Konzentration nimmt der positive Beitrag zum Magnetowiderstand zu und dominiert schließlich bei tiefen Temperaturen. Der negative Ma-

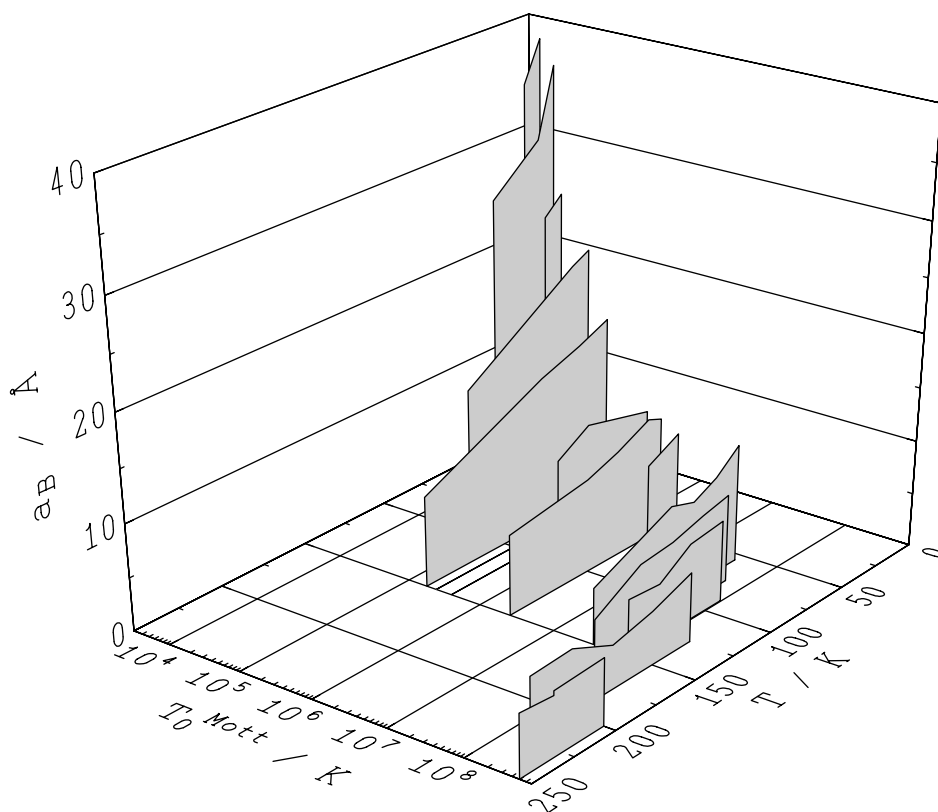


Abb. 5.18: Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit des Bohrschen Radius a_B für das Mott-VRH bestimmt aus den Gl'n. 2.56 und 2.47.

gnetowiderstand ist aber trotzdem bei kleinen Magnetfeldern deutlich zu erkennen. Darüber hinaus ist der positive Beitrag stark temperaturabhängig (z.B. Abb. 5.16), so daß bei hohen Temperaturen, ähnlich wie bei den hochohmigen Proben, nur ein negativer Magnetowiderstand beobachtet wird (Abb. 5.14).

Die Abweichung zwischen den Meßdaten und den Anpaßkurven bei großen Magnetfeldern (Abb. 5.16) entsteht durch die verwendete Gleichung für den positiven Beitrag von $\ln(R(B)/R) = c_2 B^2$. Diese Beziehung gilt nur für kleine Magnetfelder (Kap. 2.4.1), während bei großen Feldern der Anstieg des Magnetowiderstandes schwächer als B^2 ist. Der so berechnete Magnetowiderstand ist also zu groß, wie es auch die experimentellen Daten zeigen. In diesen Fällen wurde die Anpassung auf einen Magnetfeldbereich $B \leq 8\text{T}$ beschränkt und anschließend über den ganzen Feldbereich extrapoliert.

Aus den Messungen des Magnetowiderstandes zusammen mit dem Wert für T_0^{Mott} kann mit Hilfe der Gl. 2.47 und 2.56 der Bohrsche Radius a_B bestimmt werden. Dabei wird nur der positive Beitrag zum Magnetowiderstand zur Berechnung verwendet. In Abb. 5.18 sind die für das Mott-VRH erhaltenen Werte für a_B dargestellt. Analog zum Mott-VRH kann auch für das ES-VRH a_B berechnet werden. Die mittels der Gl. 2.52 und 2.60 ermittelten Werte sind in der Abb. 5.19 dargestellt.

Für die hochohmigen Proben mit großen Werten von T_0^{Mott} ist der Bohrsche Radius nur sehr ungenau zu bestimmen. Wie aus Abb. 5.12 ersichtlich ist, wird in diesem Fall der Magnetowiderstand fast vollständig vom negativen Beitrag bestimmt. Der positive Beitrag stellt nur eine Korrektur dar, so daß der aus den Anpassungen gewonnene Wert von $a_B \approx 6\text{\AA}$ nur als eine Obergrenze angesehen werden kann.

Dieser relativ kleine Wert für a_B steht in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten. Für kristallines WO_{3-y} wurde von Iguchi et al. [163] der Bohrsche Radius zu $\approx 5,5\text{\AA}$ abgeschätzt³, während Sienko und Truong [164] für Na_xWO_3 $a_B \approx 1,3\text{\AA}$ er-

³ Die Autoren nahmen dabei an, daß a_B durch den räumlichen Abstand der W^{+5} -Zustände von ca. 1,1nm in 110-Richtung bestimmt wird.

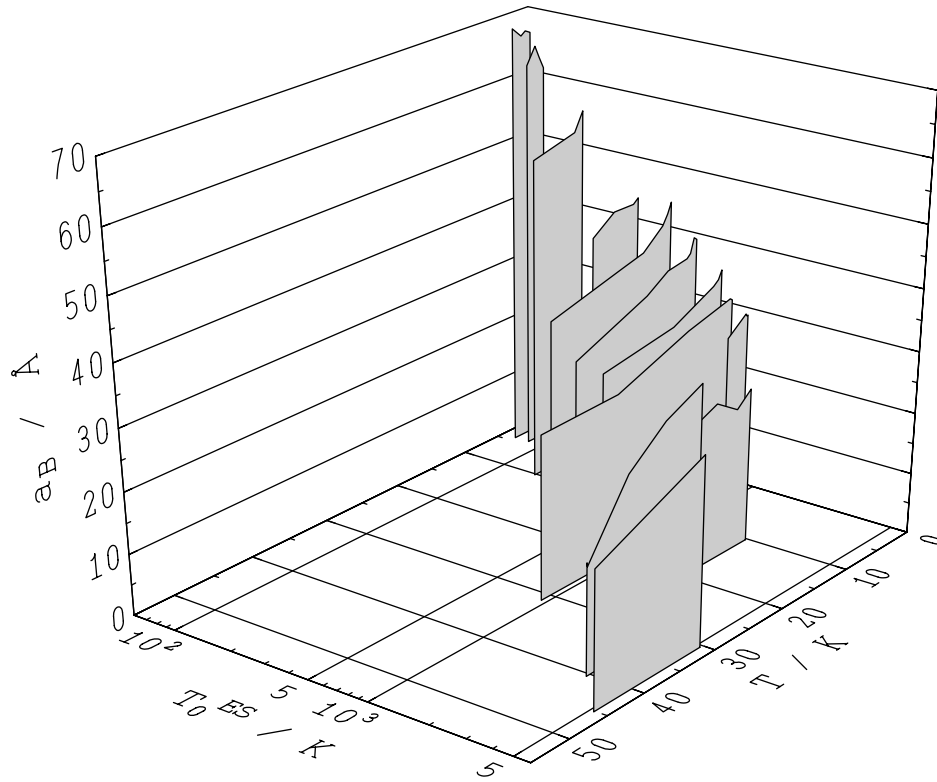


Abb. 5.19: Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit des Bohrschen Radius a_B für das ES-VRH bestimmt aus den Gl'n. 2.60 und 2.52.

mittelten⁴.

Der Absolutwert des Magnetowiderstandes verringert sich stark mit abnehmender Temperatur, wie es z.B. in Abb. 5.16 deutlich wird. Eine Bestimmung des Bohrschen Radius aus diesen kleinen Absolutwerten des Magnetowiderstandes ist nur sehr schwer möglich, wodurch sich eine große Streuung für die Werte von a_B ergibt (Abb. 5.18 und 5.19). Trotz dieser Unsicherheiten ist eindeutig eine Zunahme von a_B mit steigender Dotierungskonzentration bzw. abnehmendem T_0 , zu erkennen (Abb. 5.18). Von $\approx 6\text{Å}$ für die 1. Meßsequenz steigt a_B bis auf $\approx 40\text{Å}$ für

⁴ Aus der gemessenen magnetischen Suszeptibilität wurde die effektive Elektronenmasse m^* bestimmt, die nur sehr wenig mit der Dotierungskonzentration variierte. Zusammen mit einer konzentrationsunabhängigen Dielektrizitätskonstanten wurde dann a_B berechnet.

die 18. Meßsequenz an. Ein solcher Anstieg des Bohrschen Radius mit steigender Dotierung entspricht den theoretischen Vorhersagen (Kap. 2.4), die auch von experimentellen Untersuchungen an verschiedenen Materialien, wie z.B. CdTe [87, 165], FeSi₂ [166, 167] oder In_xO_y [168] gestützt werden.

Dieser Zunahme von a_B wird nicht nur für das Mott-VRH, sondern auch für das ES-VRH beobachtet (Abb. 5.19). Der Bohrsche Radius steigt von $a_B \approx 25\text{\AA}$ für die 6. Meßsequenz⁵ bis auf $a_B \approx 68\text{\AA}$ für den 18. Meßsequenz an.

Die Ursache für die Differenz in den Absolutwerten zwischen den Bohrschen Radien, bestimmt für das Mott-VRH und für das ES-VRH, kann durch Ungenauigkeiten in den theoretischen Gleichungen begründet liegen. So wurden von Agrinskaya und Kozub [87] in CdTe ebenfalls Unterschiede in den Bohrschen Radien festgestellt, wobei die Differenz ca. 30% betrug. In FeSi₂ beträgt diese Differenz nach Lisunov et al. [167] sogar ca. 50%. Die Autoren vermuten als Grund für die Abweichungen die nicht gerechtfertigte Annahme einer konstanten Zustandsdichte für das Mottsche-VRH (Gl. 2.45). Bei der Diskussion der theoretischen Gleichungen für die Hopping-Leitfähigkeit (Kap. 2.4) wurde darauf hingewiesen, daß die mittels der Perkolationstheorie gewonnenen Ergebnisse von dem zu Grunde liegenden Modell abhängen. So sind die numerischen Faktoren, die in den Gleichungen vorkommen, nur eingeschränkt bestimmbar. Eine Differenz von ca. 60%, wie sie für das H_xWO₃ ermittelt wurde, könnte also auf solch einem Effekt beruhen [78].

Bisher wurde nur der positive Anteil des Magnetowiderstandes zur Bestimmung des Bohrschen Radius verwendet, da der negative Anteil nach Gl. 2.66 keine Aussagen über a_B zuläßt. Mit Hilfe der Theorie von Bleibaum et al. ist es jedoch möglich, auch aus dem negativen Beitrag den Bohrschen Radius zu bestimmen. Da keine Aussagen über das ES-VRH von Bleibaum et al. existieren, wird die folgende Auswertung auf das Mottsche-VRH beschränkt. Der prinzipielle Verlauf des negativen Magnetowiderstandes wurde bereits in Abb. 2.17 (S. 68) dargestellt. Um die experi-

⁵ Die 6. Meßsequenz ist die hochohmigste, bei der ein ES-VRH zu beobachten ist

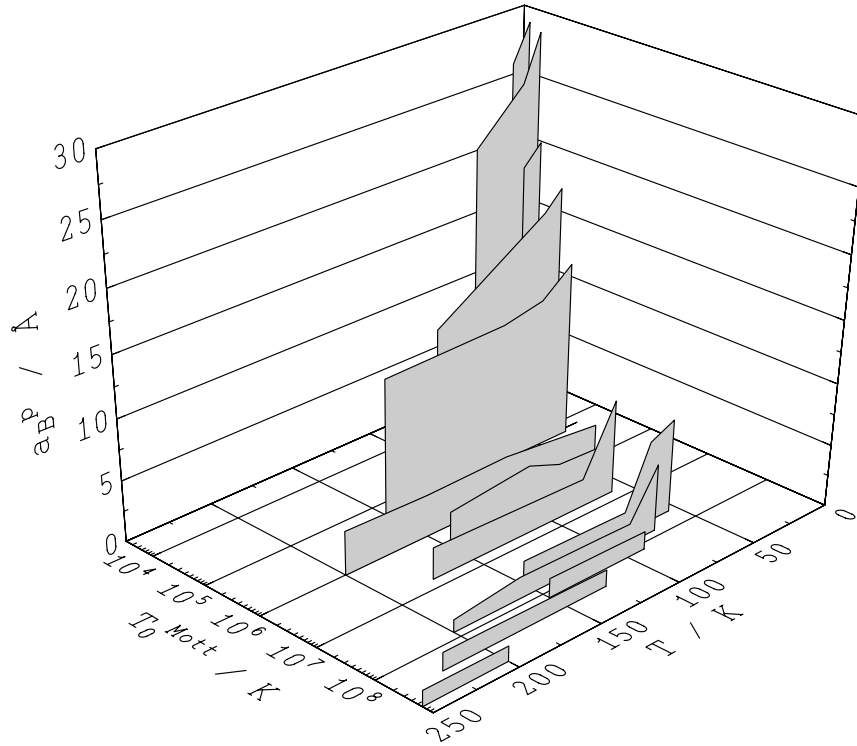


Abb. 5.20: Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit des aus dem positiven Magnetowiderstand berechneten Bohrschen Radius a_B^p für das Mottsche-VRH bestimmt aus den Gl. 2.47 und 2.56.

mentellen Ergebnisse anzupassen, wurde die folgende Gleichung verwendet, die eine Kombination aus Gl. 2.56 und 2.68 darstellt:

$$\ln\left(\frac{R(B)}{R}\right) = c_0 * \ln(NMB(c_1 B) + 1) + c_2 B^2 \quad (5.2)$$

mit den zu bestimmenden Konstanten c_0 , c_1 und c_2 sowie dem numerisch berechneten Dreifachintegral NMB . Die Konstante c_0 sollte eigentlich identisch Eins sein, da die theoretische Gleichung von Bleibaum et al. $\sigma(B)$ angibt. Es hat sich aber herausgestellt, daß nur für $c_0 \neq 1$ die experimentellen Daten in befriedigender Weise anzupassen sind. Aus den Fits ergibt sich, daß c_0 Werte zwischen 1 und 15 annimmt.

Die aus den Anpassungen mit der Gl. 5.2 gewonnenen Bohrschen Radien sind in

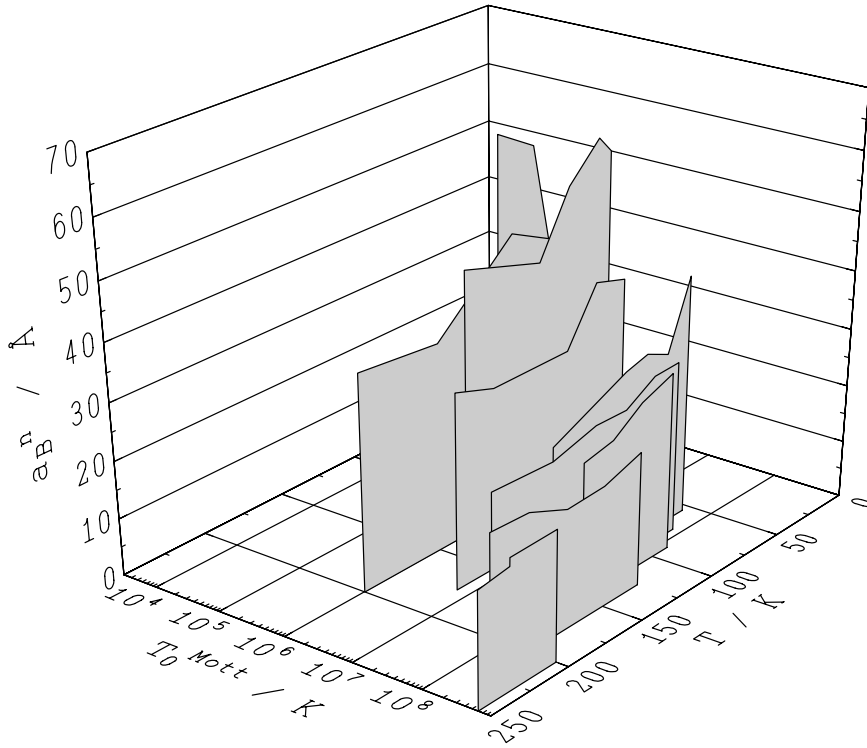


Abb. 5.21: Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit des aus dem negativen Magnetowiderstand berechneten Bohrschen Radius a_B^n für das Mott-VRH nach Bleibaum et al. bestimmt aus den Gl. 2.47 und 2.68.

Abb. 5.20 und Abb. 5.21 dargestellt. Für die Werte von a_B^p aus Abb. 5.20 wurde der positive Beitrag zum Magnetowiderstand verwendet, während aus dem negativen Magnetowiderstand a_B^n (Abb. 5.21) berechnet wurde. Für beide Fälle wurde der in der Tab. 5.2 angegebene Wert für T_0^{Mott} -Wert mit $s = 3/4$ verwendet. Da sich die Anpaßkurven nicht wesentlich von denen in Abb. 5.12 bis 5.17 unterscheiden, wird an dieser Stelle auf eine Abbildung verzichtet. Der Verlauf der Theoriekurve für den negativen Magnetowiderstand wurde darüber hinaus bereits in Abb. 2.17 präsentiert.

Die Werte für a_B^p stimmen sehr gut mit den Ergebnissen aus Abb. 5.18 überein. Dieses trifft besonders für die Proben mit kleinem T_0^{Mott} zu, bei denen der positive

Magnetowiderstand den negativen deutlich überwiegt. Für die hochohmigen Proben läßt sich nur eine obere Grenze für a_B^p von $a_B^p \leq 1,5 \text{ \AA}$ angeben, da allein der negative Beitrag nach Gl. 2.68 ausreicht, um die experimentellen Ergebnisse im Rahmen der Meßgenauigkeit wiederzugeben. Der Wert für a_B^p ergibt sich deshalb als größter Wert, bei dem der Beitrag des positiven Magnetowiderstandes noch vernachlässigbar klein ist.

Während die Werte für a_B^p bei großen Werten von T_0^{Mott} nur sehr ungenau zu bestimmen sind und sich mit abnehmendem T_0^{Mott} die Unsicherheit verringert, ist dieses bei a_B^n genau entgegengesetzt. Für die hochohmigen Proben ist der negative Magnetowiderstand deutlich ausgeprägt, so daß hier eine Bestimmung von a_B^n gut möglich ist. Mit zunehmender Dotierungskonzentration wird der negative Beitrag immer mehr von dem positiven Magnetowiderstand unterdrückt, bis schließlich im Rahmen der Meßauflösung kein Beitrag mehr zu erkennen ist (Abb. 5.17).

Die ermittelten Werte für a_B^n und a_B^p befinden sich innerhalb derselben Größenordnung und beide nehmen mit steigender Dotierung zu. Jedoch ist der Wert von $a_B^n \approx 20 \text{ \AA}$, wie er sich für die hochohmigsten Proben ergibt, deutlich zu groß. Bei solch großen Werten für a_B^p müßte ein ausgeprägter positiver Beitrag im Magnetowiderstand sichtbar sein, der aber experimentell nicht beobachtet wurde (Abb. 5.12). Eine mögliche Ursache für diese Diskrepanz kann der in Gl. 5.2 eingeführte Faktor c_0 sein. Die Tatsache, daß $c_0 \neq 1$ sein muß, um die experimentellen Daten in befriedigender Weise zu beschreiben, weist auf einen Fehler innerhalb der verwendeten Theorie hin. Andererseits liegen die ermittelten Werte für a_B innerhalb eines physikalisch sinnvollen Bereichs und auch die Zunahme von a_B mit steigender Dotierungskonzentration konnte nachgewiesen werden. Weitere theoretische Untersuchungen sind an dieser Stelle notwendig, um die Unstimmigkeiten zwischen den verwendeten Theorien zu beseitigen.

5.4 Magnetowiderstand von Proben nahe dem MIT

In der bisherigen Diskussion des Magnetowiderstandes wurde die 19. und 20. Meßsequenz nicht berücksichtigt. Bei diesen Proben ist der Wasserstoff-Gehalt noch zu gering, um bei tiefen Temperaturen das charakteristische metallische Verhalten beobachten zu können (Abb. 5.6). Die *Temperaturabhängigkeit* kann, zumindest bei kleinen Temperaturen, noch gut durch ein Mott-VRH beschrieben werden, vgl. Tab. 5.2. Eine Anpassung des *Magnetowiderstandes* im Rahmen des klassischen Hopping-Verhaltens, wie es für die anderen Meßsequenzen durchgeführt wurde, ist aber nicht möglich, da der quadratische Anstieg des Magnetowiderstandes nur über einen sehr kleinen Feldbereich zu beobachten ist. In Abb. 5.22 und 5.23 sind die gemessenen Magnetowiderstände der 19. und 20. Meßsequenz zusammen mit einer Anpassung $\ln(R(B)/R) = B_0 B^c$ dargestellt.

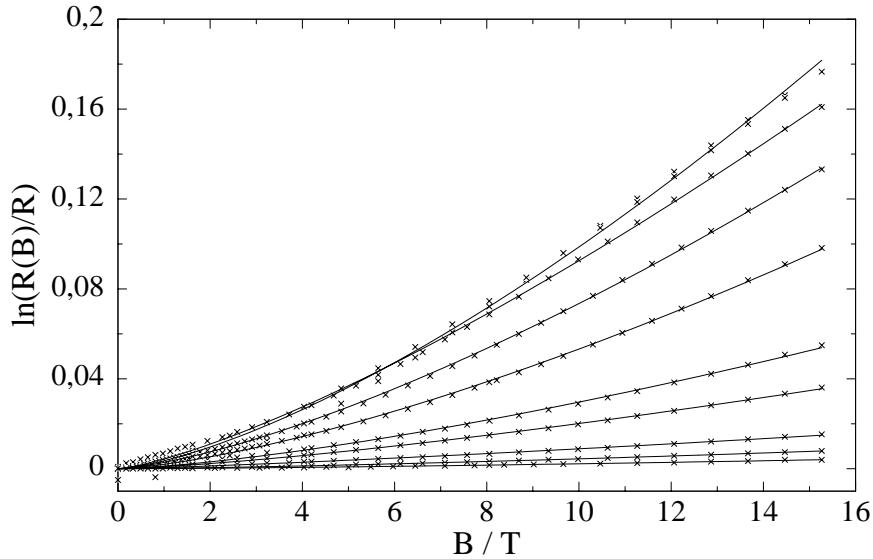


Abb. 5.22: Magnetowiderstand der 19. Meßsequenz bei verschiedenen Temperaturen von oben nach unten $T = 1,8, 2,4, 3,0, 4,2, 7,1, 10,2, 20,5, 31,3$ und $50,1\text{K}$. Die durchgezogenen Linien geben Anpassungen mit $\ln(R(B)/R) = B_0 B^c$ wieder.

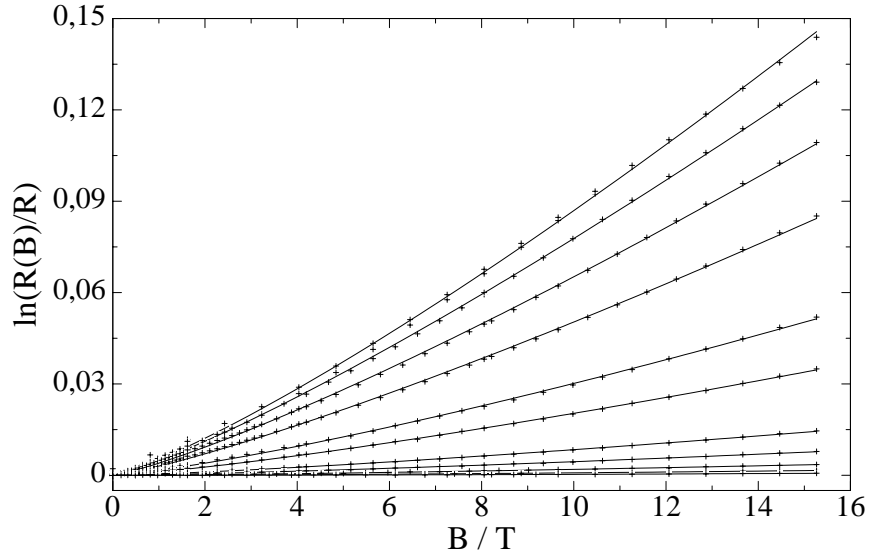


Abb. 5.23: Magnetowiderstand der 20. Meßsequenz bei verschiedenen Temperaturen von oben nach unten $T = 1,8, 2,4, 3,0, 4,2, 7,1, 10,2, 20,5, 31,3, 50,1, 75,1$ und $100,1\text{K}$. Die durchgezogenen Linien geben Anpassungen mit $\ln(R(B)/R) = B_0 B^c$ wieder.

Die Ursache für den auf einen kleinen Feldbereich beschränkten quadratischen Magnetowiderstand ist der nahe dem MIT stark anwachsende Bohrsche Radius. Für kleine Magnetfelder ist der Magnetowiderstand $\ln(R(B)/R)$ nach Gl. 2.56 proportional zu B^2 . Mit steigendem Feld geht dieser quadratische Verlauf in eine schwächere Abhängigkeit über (Gl. 2.57). Die Gl. 2.59 beschreibt die Abhängigkeit des kritischen Magnetfeldes B'_c , für den Übergang von kleinen zu großen Feldern. Dieses kritische Feld ist proportional zu $B'_c \propto a_B^{-2} (T_0^{Mott})^{-1/4} \propto a_B^{-5/4}$, so daß sich mit zunehmendem Bohrschen Radius der Übergang zu immer kleineren Feldern verschiebt. Dieses Verhalten ist auch im Magnetowiderstand der Meßsequenzen 1 bis 18 erkennbar (z.B. Abb. 5.16 und 5.17), bei denen die Abweichung vom quadratischen Verlauf bei immer kleineren Feldern einsetzt.

In Abb. 5.24 ist die Abhängigkeit des aus den Anpassungen der 19. und 20. Meßsequenz bestimmten Exponenten c von der Temperatur dargestellt. In beiden Fällen

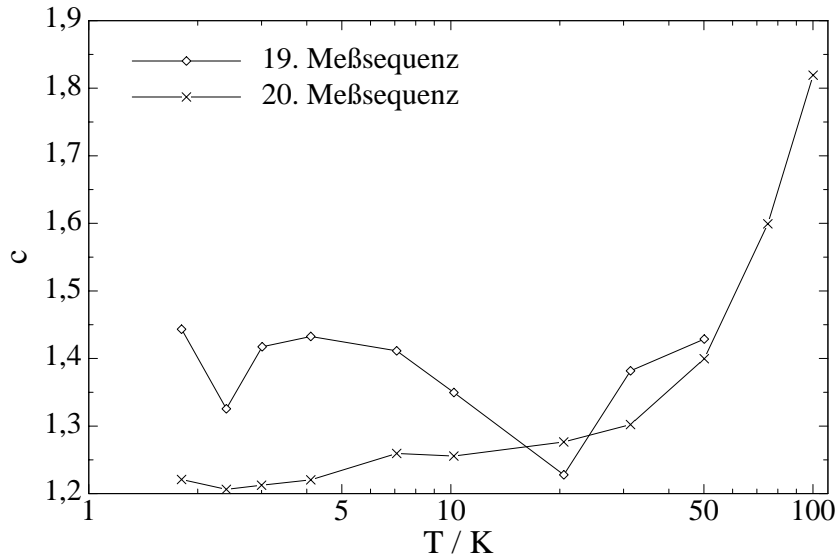


Abb. 5.24: Variation des Exponenten c mit der Temperatur für die 19. und 20. Meßsequenz. Die Pfeile kennzeichnen die Temperatur, oberhalb der es in der Temperaturabhängigkeit zu Abweichungen vom Mottschens-VRH kommt.

ergibt sich $c < 2$. Dies entspricht den theoretischen Vorhersagen für den Magnetowiderstand im Hochfeld-Fall (Kap. 2.4.1). Bei der 19. Meßsequenz tritt dabei eine größere Unsicherheit in der Bestimmung von c auf, da der Temperaturkoeffizient des Widerstandes größer und damit die Qualität der gemessenen Magnetowiderstände schlechter ist als für die 20. Sequenz. Es ist jedoch zu erkennen, daß ein mittlerer Exponent von $c \approx 1,4$ die Meßdaten ausreichend beschreibt. Für die 20. Meßsequenz ergibt sich für kleine Temperaturen $c \approx 1,25$. Mit steigender Temperatur steigt c an bis hin zu $c \approx 1,8$ für $T \approx 100\text{K}$. Dieser deutliche Anstieg für c kann mit dem Gültigkeitsbereich des Mott-VRH in Zusammenhang gebracht werden. Aus der Temperaturabhängigkeit können für die 19. Meßsequenz erste Abweichungen vom Mottschens-VRH für $T > 40\text{K}$ beobachtet werden, während für die 20. Meßsequenz bereits bei $T > 20\text{K}$ erste Unterschiede zwischen den Meßdaten und der Mottschens Theorie erkennbar sind. Mit zunehmender Temperatur und dem damit verbundenen Übergang vom Mott-VRH zum NNH ergibt sich also eine veränderte

Abhängigkeit für den Magnetowiderstand, die sich in einem Anstieg von c bemerkbar macht (Abb. 5.24).

Für das Mott-VRH ergibt sich ein einheitlicher Exponent von $c \approx 1,4$ für die 19. Meßsequenz und $c \approx 1,25$ für die 20. Meßsequenz. Der Wert für c kann nicht theoretisch vorhergesagt werden, da die genaue Abhängigkeit des Bohrschen Radius vom Magnetfeld nicht bekannt ist. Unter der Annahme, daß $a_B(B) = a_B * B^s$ gilt, sowie mit Hilfe der Glg. 2.57 und 2.58 kann aus den ermittelten Werten für c die Magnetfeldabhängigkeit für den Bohrschen Radius berechnet werden. Für die 19. Meßsequenz ergibt sich $s \approx 3,2$ und für die 20. Meßsequenz läßt sich s zu $s \approx 2,8$ angeben.

Inwieweit diese erhaltenen Ergebnisse den physikalischen Sachverhalt wiedergeben, kann erst durch weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen beurteilt werden. Von besonderem Interesse wäre dabei, ob die beobachtete Abnahme von s mit Annäherung an den MIT eine weitere Eigenschaft des Überganges darstellt.

5.5 Quantenkorrekturen zur elektrischen Leitfähigkeit

Im folgenden werden Meßsequenzen behandelt, deren Leitfähigkeiten zunehmend metallischen Charakter entwickeln. Es liegt hier der bisher nicht diskutierte und glückliche Fall des Übergangs vom Hopping- zum metallischen Verhalten vor. Für letzteren sollten, wie in Kap. 2.3 und 2.2.3 ausgeführt wurde, Zusatzbeiträge zur Leitfähigkeit stark gestörter Metalle auftreten, die als Quantenkorrekturen (QC) bezeichnet werden. Diese Beiträge stellen die ersten Terme einer störungstheoretischen Berechnung in $k_F l$ dar. Streng genommen sind solche QC damit nur auf Systeme anwendbar, für die $k_F l \gg 1$ gilt. Steep [20] zeigte aber, daß für a-CaAl Legierungen mit $k_F l \approx 2 \dots 12$ noch eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment möglich ist.

Mit Annäherung an den MIT strebt $k_F l$ gegen Eins, so daß dicht am MIT eine ideale Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und der QC-Theorie nicht zu erwarten ist. Für $H_x\text{WO}_3$ kann $k_F l$ mit Hilfe des freien Elektronenmodells zu $k_F l \approx 0,5$ abgeschätzt werden⁶. Die durchgeführte Abschätzung liefert aber nur einen groben Richtwert, da Materialien mit $k_F l < 1$ Isolatoren sind. Das hier untersuchte $H_x\text{WO}_3$ der Sequenzen 21, 22 und 23 weist aber eindeutig einen metallischen Charakter auf (Abb. 5.6), so daß $k_F l$ etwas größer als Eins sein muß.

In den folgenden Abb. 5.25 und 5.26 ist der Magnetowiderstand bei verschiedenen Temperaturen und die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes für die 23. Meßsequenz dargestellt. Zusammen mit den Meßwerten sind auch QC-Theorieanpassungen eingezeichnet, die mit Hilfe der Gl. 2.28, 2.34 und 2.38 für den Magnetowiderstand und mit den Gl. 2.22, 2.29 und 2.36 für die Temperatu-

⁶ Vorausgesetzt wurde eine Wasserstoffkonzentration von $x = 0,3$. Damit ergibt sich die Elektronendichte zu $\approx 5 \cdot 10^{27} \text{m}^{-3}$, die im freien Elektronenmodell $k_F \approx 5 \cdot 10^9 \text{m}^{-1}$ entspricht. Zusammen mit dem spezifischen Widerstand von $5000 \mu\Omega \text{cm}$ ergibt sich $l \approx 8,7 \cdot 10^{-11} \text{m}$.

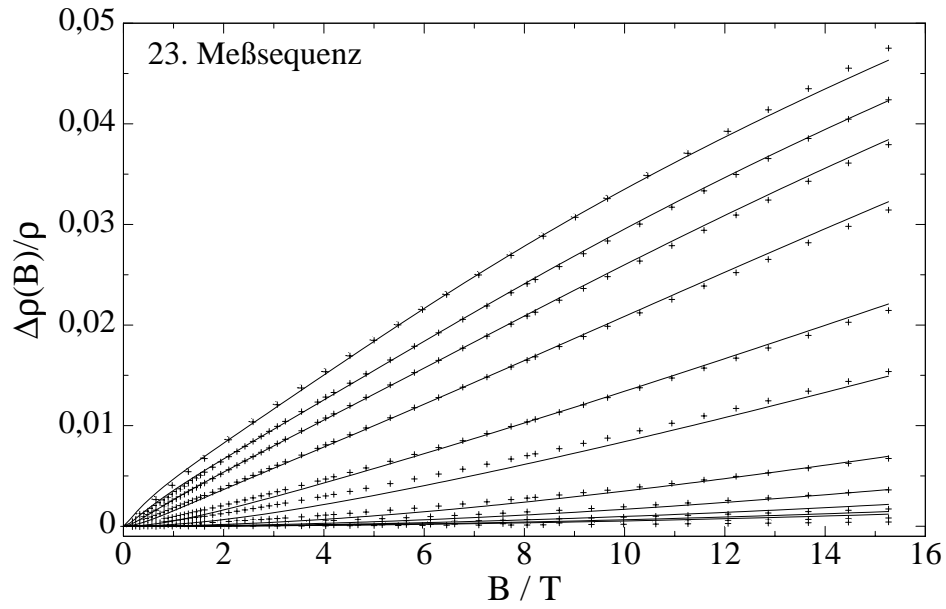


Abb. 5.25: Magnetowiderstand bei $T = 1,8; 2,4; 3,0; 4,2; 7,1; 10,2; 20,5; 31,3; 50,1; 75,1$ und $100,1\text{K}$ (von oben nach unten). Die durchgezogenen Linien geben Anpassungen mit den Theorien der QC wieder.

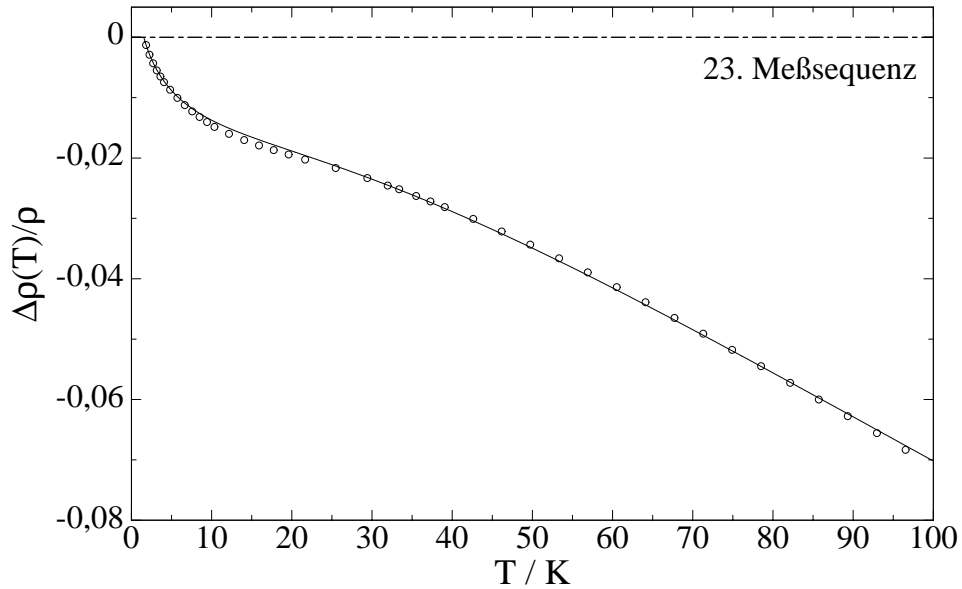


Abb. 5.26: Temperaturabhängigkeit der 23. Meßsequenz. Die durchgezogene Linie gibt die Anpassung mit den Theorien der QC wieder.

abhängigkeit durchgeführt wurden. Aufgrund der Additivität der Beiträge für die WL und die EEW wurde die Anpassung mit $\Delta\sigma_{ges} = \Delta\sigma_{WL} + \Delta\sigma_{DC} + \Delta\sigma_{CC}$ durchgeführt.

Der aus der Geometrie ermittelte Wert für den spezifischen Widerstand ρ ist aufgrund von Ungenauigkeiten in den geometrischen Abmessungen nur mit einem großen Fehler zu bestimmen. Deshalb wurde ρ als zusätzlicher Anpaßparameter verwendet. Die Qualität der Messungen und die Güte der Übereinstimmung mit den QC-Theorie-Formalismus lassen dieses zu. Darüber hinaus wurden die Diffusionskonstante D , die Phasenkohärenzzeit τ_φ und die Spin-Bahn-Streuzeit τ_{so} als Fitparameter der WL zugelassen. Der Landésche effektive g -Faktor wurde aufgrund von Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen, die von Gérard et al. [145] durchgeführt wurden, zu $g_{eff} = 1,76$ angenommen. Für die EEW sind ferner die Konstanten für die Wechselwirkung der Elektronen \tilde{F} und $\bar{\lambda}$ sowie die Fermitemperatur T_F freie Fitgrößen.

In Abb. 5.27 und 5.28 sind die Anteile der verschiedenen Beiträge für den Magnetowiderstand und für die Temperaturabhängigkeit für $H_x\text{WO}_3$ der Sequenz 23 dargestellt. Der Beitrag der WL und des DC liefert in beiden Fällen einen annähernd gleichgroßen Anteil. Die Anpassung nur eines Magnetowiderstandes mit sieben freien Parametern führt aber aufgrund der nicht sehr stark ausgebildeten Struktur in der Meßkurve zu keinem eindeutigen Ergebnis. Es existieren verschiedene Anpassungen von ähnlicher Qualität aber mit z.T. vollkommen verschiedenen Werten für die Parameter. Da die meisten Parameter (ρ , D , τ_{so} , \tilde{F} , $\bar{\lambda}$ und T_F) für alle Magnetowiderstandsmessungen und die Temperaturabhängigkeit identisch sein müssen, wurde eine simultane Anpassung aller Meßdaten vorgenommen. Dieses Verfahren führt auf die in Abb. 5.25 und 5.26 dargestellten Theoriekurven, wobei 17 freie Parameter an 11 Magnetowiderstandsmessungen und eine Temperaturabhängigkeit angepaßt wurden. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist als gut zu bezeichnen. Eine fast ideale Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wie

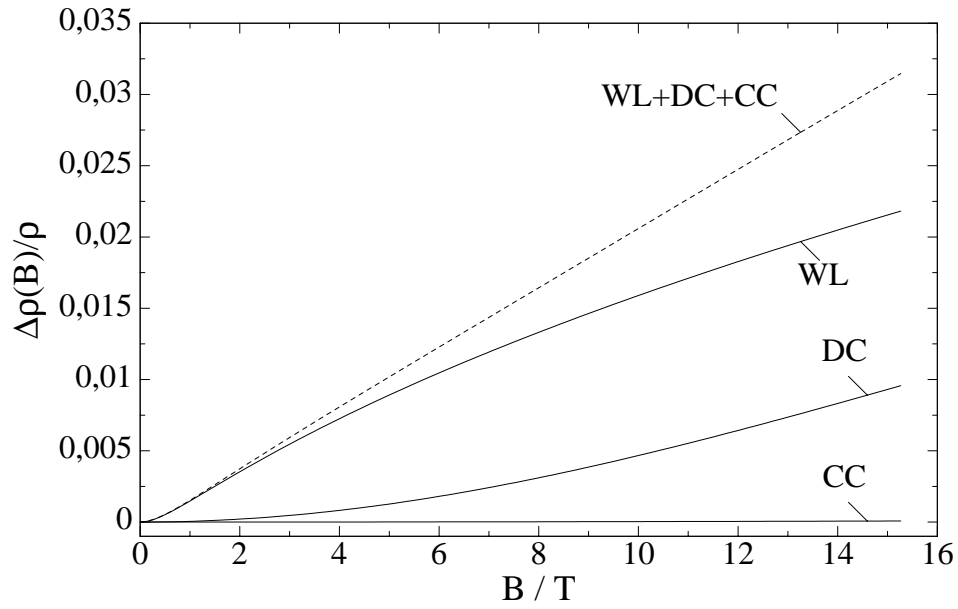


Abb. 5.27: Separation der Beiträge der QC zum Magnetowiderstand für die 23. Meßsequenz bei $T = 4,2\text{K}$. WL - Schwache Lokalisierung, DC - Diffusionskanal, CC - Cooper-Kanal.

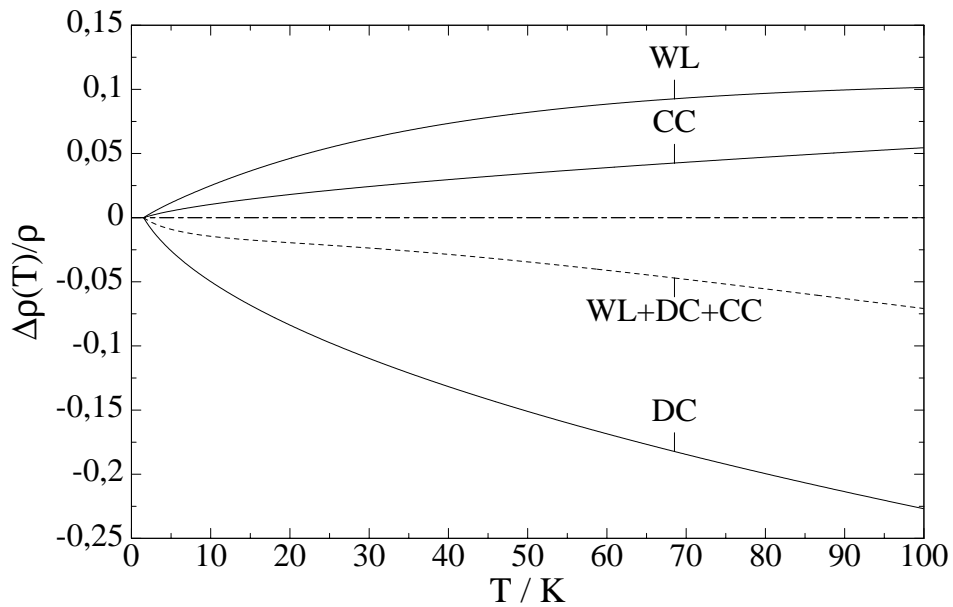


Abb. 5.28: Separation der Beiträge der QC zur Temperaturabhängigkeit für die 23. Meßsequenz. WL - Schwache Lokalisierung, DC - Diffusionskanal, CC - Cooper-Kanal.

sie für stark gestörte Metalle von Steep [20] und Meiners-Hagen [21] erreicht wurde, ist aber für $H_x\text{WO}_3$ nicht zu erzielen.

In den Abb. 5.29 bis 5.32 sind die Meßdaten für den Magnetowiderstand und die Temperaturabhängigkeit für die 22. und 21. Meßsequenz zusammen mit einer Anpassung der QC dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment verschlechtert sich mit abnehmender H-Konzentration. Um die 21. und 22. Meßsequenz überhaupt numerisch anpassen zu können, war es notwendig, die Anzahl der freien Parameter zu reduzieren, da ein freier Fit, wie er für den 23. Meßzyklus durchgeführt wurde, zu Inkonsistenzen führte. Während bei der 23. Sequenz der spezifische Widerstand, der sich aus der Geometrie zu $\rho \approx 5200\mu\Omega\text{cm}$ ergab, noch sehr gut mit dem aus der Anpassung erhaltenen Wert von $\rho \approx 4800\mu\Omega\text{cm}$ übereinstimmte, entsteht mit abnehmendem Wasserstoff-Gehalt eine immer größere Diskrepanz zwischen dem geometrisch ermittelten und dem aus der Anpassung erhaltenen ρ . Für den 21. Meßzyklus ergibt eine Anpassung einen Wert von $\rho \approx 12000\mu\Omega\text{cm}$, der bereits um ca. 50% unterhalb des aus der Geometrie ermittelten Wertes liegt. Da es sich hier um eine Probe handelt, deren Geometrie sich nicht verändert, wurde der Geometriefaktor für die 23. Meßsequenz aus dem gemessenen Widerstand und dem aus der Anpassung erhaltenen Wert für ρ bestimmt. Dieser Faktor wurde anschließend verwendet, um den spezifischen Widerstand für die Sequenzen 21 und 22 zu berechnen. Die Werte für ρ wurden dann für die Anpassung dieser Sequenzen als feste Größen vorgegeben.

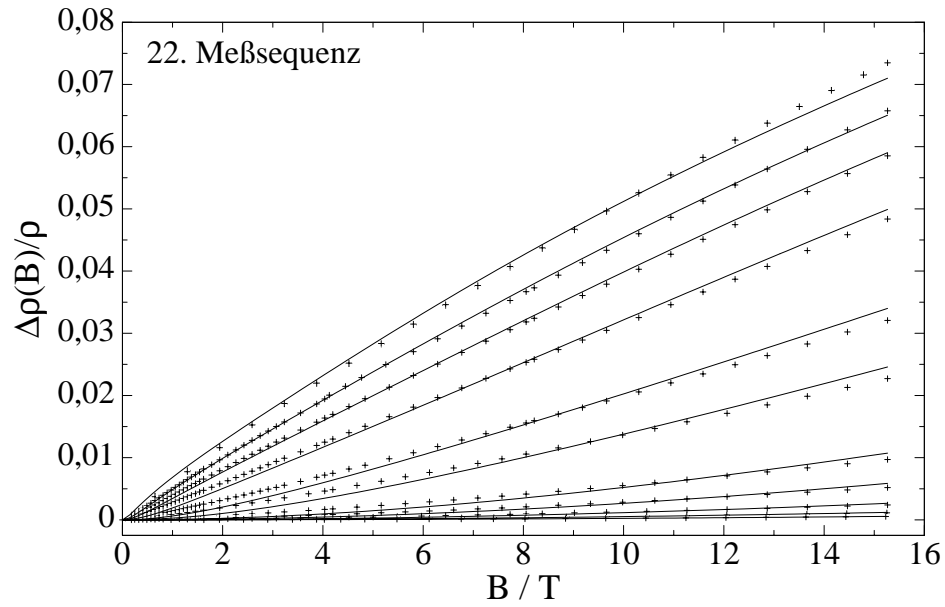


Abb. 5.29: Magnetowiderstand bei $T = 1,8; 2,4; 3,0; 4,2; 7,1; 10,2; 20,5; 31,3; 50,1; 75,1$ und $100,1\text{K}$ (von oben nach unten). Die durchgezogenen Linien geben Anpassungen mit den Theorien der QC wieder.

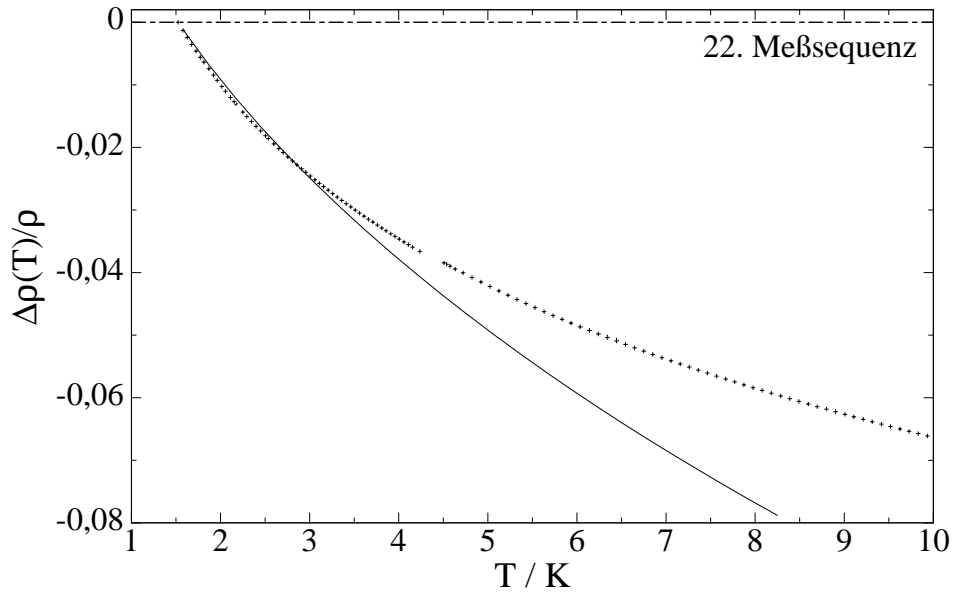


Abb. 5.30: Temperaturabhängigkeit der 22. Meßsequenz. Die durchgezogene Linie gibt die Anpassung mit den Theorien der QC wieder.

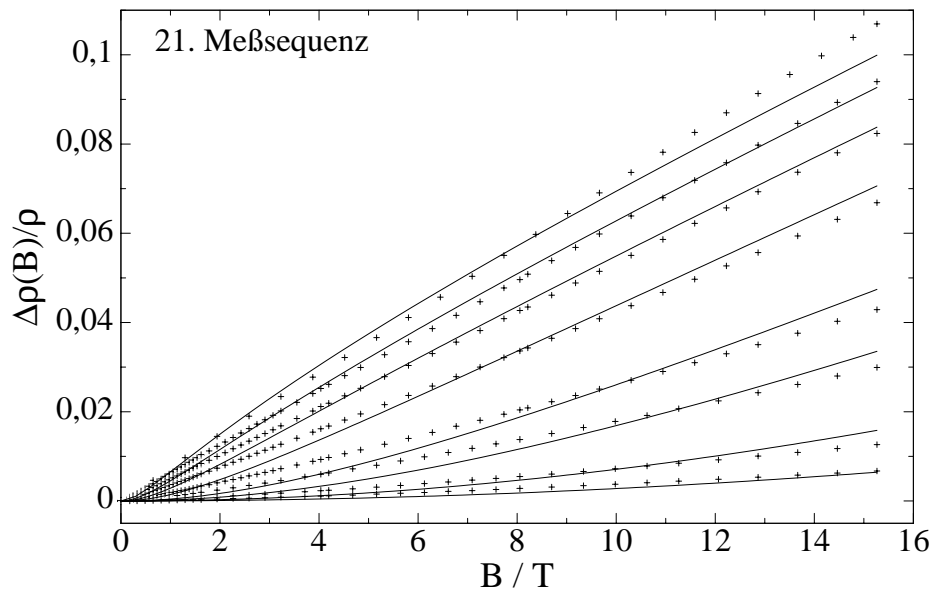


Abb. 5.31: Magnetowiderstand bei $T = 1,8; 2,4; 3,0; 4,2; 7,1; 10,2; 20,5$ und $31,3\text{K}$ (von oben nach unten). Die durchgezogenen Linien geben Anpassungen mit den Theorien der QC wieder.

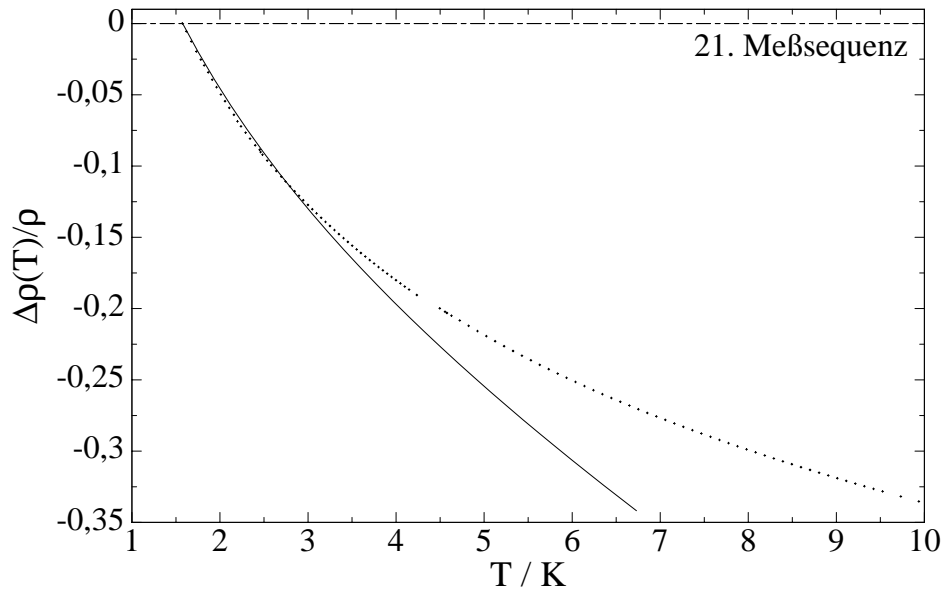


Abb. 5.32: Temperaturabhängigkeit der 21. Meßsequenz. Die durchgezogene Linie gibt die Anpassung mit den Theorien der QC wieder.

5.5.1 Diskussion

Da bisher nur wenig über die elektronischen Eigenschaften des metallischen H_xWO_3 bekannt ist, können die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate nicht mit Literaturdaten verglichen werden. Für die folgende Diskussion werden deshalb die sogenannten Quasikristalle⁷ als Vergleichssubstanz verwendet. Diese Materialklasse besitzt einen mit dem H_xWO_3 vergleichbaren großen spezifischen Widerstand. Darüber hinaus befinden sich in den Quasikristallen meist schwere Elemente, wie z.B. Pd oder Re, die einen ähnlichen Einfluß auf die Spin-Bahn-Streuung ausüben wie das Wolfram.

Die ebenfalls häufig untersuchten amorphen Metallegierungen sind nur bedingt als Vergleichssubstanz geeignet, da sie einen um ca. ein bis zwei Größenordnungen kleineren spezifischen Widerstand aufweisen und oft aus leichten Elementen, wie z.B. a-CaAl oder a-MgCuZn, bestehen [20, 21, 14]. Die amorphe Struktur dieser Legierungen ist jedoch mit der des H_xWO_3 vergleichbar, während die Quasikristalle eine sehr regelmäßige Struktur besitzen.

Die aus den numerischen Anpassungen gewonnenen Parameter für die QC der Sequenzen 21 - 23 sind in der Tab. 5.3 dargestellt. Die Werte für $\tau_\varphi(T)$ sind in der Abb. 5.34 (S. 149) aufgetragen.

Tab. 5.3: Experimentell ermittelte Werte für die QC-Parameter.

Meßsequenz	$\rho / \mu\Omega\text{cm}$	$D / \text{m}^2/\text{s}$	τ_{so} / s	\tilde{F}	$\bar{\lambda}$	T_F / K
23	4800	$1,2 \cdot 10^{-5}$	10^{-14}	0,38	0,07	7000
22	8700*	$6,8 \cdot 10^{-6}$	10^{-14}	0,20	≈ 0	10000
21	20000*	$2,7 \cdot 10^{-6}$	10^{-14}	≈ 0	≈ 0	9000

* Diese Werte wurden innerhalb der Sequenz als konstant vorausgesetzt.

⁷ Für einen Überblick über die Quasikristalle wird auf [169] verwiesen.

Diskussion von ρ und D

Wie schon erwähnt, stimmt für die 23. Meßsequenz der aus der Anpassung erhaltene spezifische Widerstand ρ sehr gut mit dem aus der Geometrie bestimmten Wert überein. Die Werte für die 21. und die 22. Sequenz mußten dagegen vorgegeben werden.

Die Diffusionskonstante D ist für alle drei Meßsequenzen ein freier Fitparameter. Meiners-Hagen [21] erhielt für a-MgCuZn Legierungen mit $\rho \approx 50 \mu\Omega\text{cm}$ einen Wert von $D \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Für die hochohmigeren a-CaAl Legierungen mit $\rho \approx 100 - 400 \mu\Omega\text{cm}$ ermittelte Steep [20] $D \approx 2,0 - 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Messungen von Ahlgren et al. [170], die an quasikristallinen AlCuFe durchgeführt wurden, liefern für $\rho \approx 4500 \mu\Omega\text{cm}$ eine Diffusionskonstante von $D \approx 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ und für $\rho \approx 10000 \mu\Omega\text{cm}$ einen Wert von $D \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Die für das H_xWO_3 erhaltenen Werte von $D \approx 0,3 - 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ befinden sich also in einer vergleichbaren Größenordnung.

Mit Hilfe der Einstein-Beziehung $\sigma = e^2(\partial N/\partial \zeta)D$, mit der Zustandsdichte N und dem chemischen Potential ζ kann der elektronische Anteil zur spezifischen Wärme γ mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet werden [20, 21]:

$$\gamma = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B}{e} \right)^2 \frac{1}{\rho D} \quad (5.3)$$

In der Tab. 5.4 sind die berechneten Werte für γ zusammengefaßt. Da bisher noch keine Messungen der spezifischen Wärme für das H_xWO_3 existieren, ist ein Vergleich der ermittelten Werte für γ mit Literaturdaten nicht möglich. Für reine Metalle, wie z.B. Al oder Cu ergibt sich der Elektronenbeitrag zur spezifischen Wärme zu $\gamma \approx 0,5 - 10 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ [36]. Innerhalb dieses Bereiches befinden sich auch die γ -Werte für amorphe Legierungen. So besitzt z.B. a-MgCuZn einen Beitrag von $\gamma \approx 1 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ [21]. Für quasikristallines AlPdMn ergibt sich $\gamma = 0,492 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ [171].

Tab. 5.4: Berechneter Elektronenanteil zur spezifischen Wärme nach Gl. 5.3.

Meßsequenz	$\rho / \mu\Omega\text{cm}$	$D / \text{m}^2 / \text{s}$	$\gamma / \frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{K}^2}$	$\gamma^* / \frac{\text{mJ}}{\text{molK}^2}$
23	4800	$1,2 \cdot 10^{-5}$	46	0,45
22	8700	$6,8 \cdot 10^{-6}$	41	0,40
21	20000	$2,7 \cdot 10^{-6}$	45	0,44

* Die Dichte von H_xWO_3 wurde zu $\varrho = 6 \text{ g/cm}^3$ angenommen.

Die für H_xWO_3 ermittelten Werte für den Elektronenbeitrag zur spezifischen Wärme sind also mit Literaturdaten, die an anderen Substanzen ermittelt wurden, vergleichbar. Dieses ist ein Hinweis darauf, daß sich die aus den numerischen Anpassungen erhaltenen Daten für ρ und D innerhalb eines physikalisch sinnvollen Bereiches befinden.

Diskussion der Streuzeiten τ_{so} und τ_φ

Aus den Abb. 2.9 (S. 39) und 2.10 (S. 43) ist zu entnehmen, daß die Theoriekurve der WL bei kleinen Werten von τ_{so} nahezu unabhängig von der Spin-Bahn-Streuzeit ist. Eine genaue Bestimmung von τ_{so} ist deshalb in diesen Fällen unmöglich, so daß auch der für das H_xWO_3 in Tab. 5.3 angegebene Wert von $\tau_{so} = 10^{-14}\text{s}$ lediglich eine Untergrenze darstellt. Fits, die mit $\tau_{so} < 10^{-14}\text{s}$ durchgeführt wurden, liefern nur eine unwesentlich bessere Anpassungsqualität, während für $\tau_{so} > 10^{-14}\text{s}$ die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment deutlich zunehmen. Eine ähnlich kleine Spin-Bahn-Streuzeit wurde von Saito et al. [171] für quasikristallines AlPdMn mit $\tau_{so} \approx 1,9 \cdot 10^{-14}\text{s}$ ermittelt.

Für wasserstoffähnliche Systeme ist nach Gl. 2.20 die Spin-Bahn-Streuzeit umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Ordnungszahl. Da das Wolframatom die relativ große Ordnungszahl von 74 besitzt, ist eine sehr kleine Spin-Bahn-Streuzeit

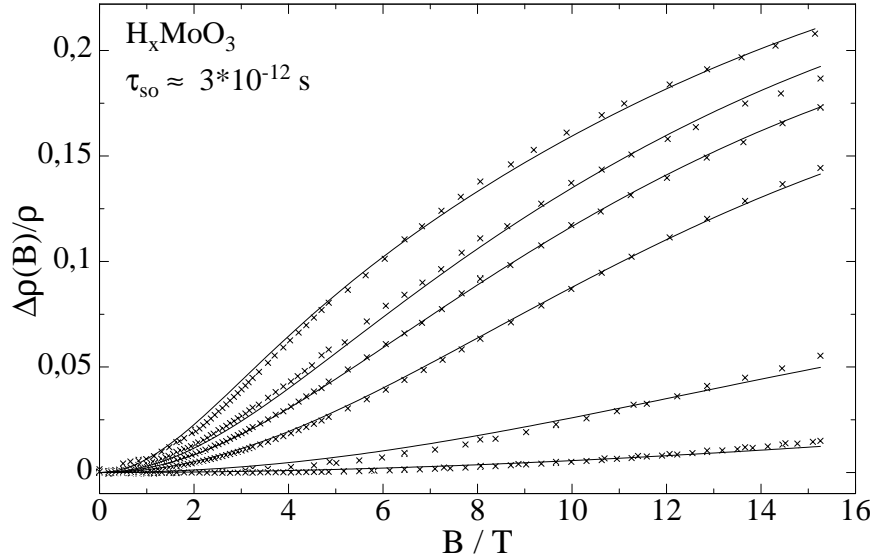


Abb. 5.33: Magnetowiderstand für $H_x\text{MoO}_3$ bei verschiedenen Temperaturen von oben nach unten, $T = 1,4; 2,4; 3,0; 4,2; 10$ und 20K . Die durchgezogenen Linien geben Anpassungen mit den Theorien der QC wieder.

für das $H_x\text{WO}_3$ zu erwarten.

Diese einfache Relation für wasserstoffähnliche Systeme stellt jedoch nur eine Näherung dar. So ergibt sich z.B. nach Meiners-Hagen [21] für $\alpha\text{-MgCuZn}$ $\tau_{so} \approx 1,5 \cdot 10^{-11}\text{s}$, während nach Ahlgren et al. [170] bei quasikristallinem AlCuFe $\tau_{so} \approx 0,2 - 1 \cdot 10^{-12}\text{s}$ gilt, obwohl Cu und Zn höhere Ordnungszahlen als z.B. Fe besitzen.

Durch die resistiven Messungen am $H_x\text{MoO}_3$, welches mit dem $H_x\text{WO}_3$ eng verwandt ist, konnte gezeigt werden, daß die Spin-Bahn-Streuzeit im $H_x\text{WO}_3$ durch die Streuungen am Wolframatom bestimmt wird⁸. Verglichen mit den Messungen am $H_x\text{WO}_3$ (Abb. 5.31) weist der Verlauf des Magnetowiderstands für das $H_x\text{MoO}_3$ (Abb. 5.33) eine deutlichere Krümmung auf. Diese ausgeprägtere Struktur im Ma-

⁸ Es handelte sich dabei um die Messungen an einem polykristallinen $H_x\text{MoO}_3$ -Film mit einem spezifischen Widerstand von $\rho \approx 1\Omega\text{cm}$ [172].

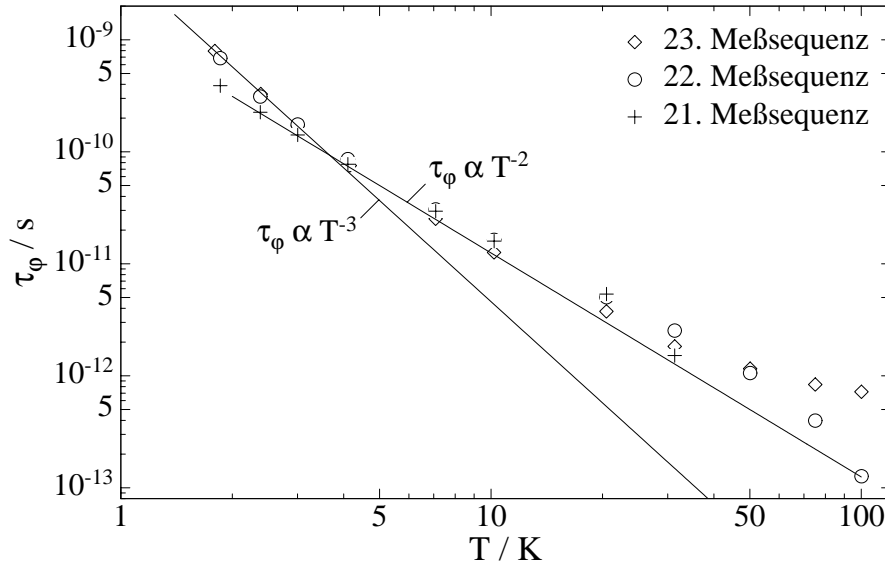


Abb. 5.34: Temperaturabhängigkeit der Phasenkohärenzzeit τ_φ .

gnetowiderstand mit zunehmender Spin-Bahn-Streuzzeit wird auch von der WL theoretisch vorhergesagt (Abb. 2.9, S. 39).

Aus einer durchgeführten Anpassung ergab sich für das H_xMoO_3 eine Spin-Bahn-Streuzzeit von $\tau_{so} \approx 2,8 \cdot 10^{-12}\text{s}$. Der Nachweis dieser theoretisch vorhergesagten Zunahme von τ_{so} mit abnehmender Ordnungszahl ist ein weiterer Beleg für die gerechtfertigte Interpretation der Meßdaten am H_xWO_3 im Sinne der QC.

In Abb. 5.34 ist die Temperaturabhängigkeit der Phasenkohärenzzeit τ_φ für die Meßsequenzen 21 bis 23 dargestellt. Der $\tau_\varphi(T)$ -Verlauf weist kein Anzeichen einer Sättigung für tiefe Temperaturen auf, wie es sonst häufig bei stark gestörten Metallen beobachtet wird [20, 21, 53]. Meiners-Hagen [21] zeigte, daß die Streuung an magnetischen Fremdatomen eine Ursache für solch eine Sättigung sein kann. Der Anteil an magnetischen Verunreinigungen ist jedoch im WO_3 sehr gering⁹, so daß bei den hier untersuchten Temperaturen noch keine Sättigung zu erwarten ist.

⁹ Der Gehalt an magnetischen Verunreinigungen beträgt lt. Herstellerangaben: 2 ppm Cr, 3 ppm Ni und weniger als 1 ppm Fe.

Nach Mohanty und Webb [173] sowie nach Golubev und Zaikin [174] soll es durch die Streuung an Nullpunkts-Fluktuationen der elektromagnetischen Umgebung¹⁰ ebenfalls zu einer Sättigung der Phasenkohärenzzeit τ_φ für $T \rightarrow 0\text{K}$ kommen. Für eindimensionale Golddrähte ergab sich dabei ein Sättigungswert von $\tau_\varphi(T=0\text{K}) \approx 5 \cdot 10^{-9}$ bis 10^{-8}s . Die Existenz dieses Streuprozesses wird jedoch derzeit in der Literatur sehr kontrovers diskutiert. So ist nach Aleiner et al. [176] kein Einfluß dieser Nullpunkts-Fluktuationen auf die Phasenkohärenzzeit zu erwarten.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse am H_xWO_3 weisen kein Anzeichen einer Sättigung für τ_φ bei Annäherung an $T = 0\text{K}$ auf, so daß der angesprochene zusätzliche Streuprozess nicht experimentell bestätigt werden kann. Die ermittelten Werte für τ_φ sind jedoch deutlich kleiner als der für die Au-Drähte angegebene Sättigungswert. Weiterführende resistive Untersuchungen bei noch tieferen Temperaturen, die den Rahmen dieser Arbeit überschritten hätten, könnten Aussagen über das Verhalten der Phasenkohärenzzeit bei Annäherung an $T = 0\text{K}$ und damit über die mögliche Streuung an Nullpunkts-Fluktuationen liefern.

Die Temperaturabhängigkeit der Phasenkohärenzzeit wird durch die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen bestimmt. Die Elektron-Elektron-Streuzeit τ_{ee} ist für reine Metalle $\propto T^{-c}$ mit $c = 2$. Mit zunehmendem Störgrad verringert sich der Exponent auf $c = 3/2$ [44]. Der Einfluß der Elektron-Elektron-Streuung für stark gestörte Systeme wurde von Steep et al. [20, 177] an a-CaAl Legierungen nachgewiesen.

Anstelle von $\tau_\varphi \propto T^{-3/2}$ wird jedoch beim H_xWO_3 bei tiefen Temperaturen $\tau_\varphi \propto T^{-3}$ beobachtet. Eine solche Beziehung für $\tau_\varphi(T)$ wurde z.B. auch von Warnecke [19] an CuGe und an a-CaAl von Weyhe [178] und Sahnoune [53] ermittelt. Die T^{-3} -Abhängigkeit deutet darauf hin, daß die Streuung der Elektronen an Phononen, für die sich $\tau_\varphi \propto T^{-3...4}$ ergibt [16, 17, 178], die Phasenkohärenzzeit bei tiefen Tempe-

¹⁰ Diese Fluktuation ist u.a. auch für den Lamb-Shift bei der H_α -Linie des Wasserstoffes verantwortlich (Vakuumpolarisation) [175].

raturen ($T < 4,2\text{K}$) bestimmt.

Bei höheren Temperaturen ($T > 4,2\text{K}$) werden dagegen die experimentellen Ergebnisse durch $\tau_\varphi \propto T^{-2}$ beschrieben. Ähnliche Abhängigkeiten bei höheren Temperaturen wurden auch in anderen experimentellen Arbeiten an verschiedenen Materialien beobachtet. So fand Beiß [179] für a-CaAl, daß die Phasenkohärenzzeit für Temperaturen oberhalb von 10K τ_φ proportional zu $T^{-2,22}$ ist. Ebenfalls konnte er die von Warnecke [19] an CuGe gewonnenen Hochtemperaturdaten mit $\tau_\varphi \propto T^{-2,2...2,5}$ beschreiben. Aber auch an verschiedenen anderen stark gestörten metallischen Systemen [180, 181], an Quasikristallen [53, 182] und sogar an zweidimensionalen Metallfilmen [17] wurden Temperaturabhängigkeiten für $\tau_\varphi(T)$ mit einem Exponenten nahe -2 beobachtet.

Die Temperaturabhängigkeit der Phasenkohärenzzeit wird normalerweise durch die Kombination der Beiträge für die Elektron-Elektron- und die Elektron-Phonon-Streuung mittels der Mathiessenschen Regel beschrieben. Ein solcher Ansatz, der z.B. auf $\tau_\varphi^{-1}(T) = c_1 + c_2 T^{3/2} + c_3 T^3$ führt [20], kann die experimentellen Ergebnisse aus Abb. 5.34 nicht wiedergeben. So müßte bei hohen Temperaturen $\tau_\varphi \propto T^{-3}$ sein, während sich bei tiefen Temperaturen $\tau_\varphi \propto T^{-3/2}$ ergeben sollte. Die Daten für das H_xWO_3 ergeben aber $\tau_\varphi \propto T^{-3}$ bei tiefen Temperaturen. Dieses ungewöhnliche Verhalten kann z.B. im Sinne einer veränderten Temperaturabhängigkeit der Elektron-Phonon-Streuung, wie sie von Rammer und Schmid [183] angegeben wurde, verstanden werden. Anstelle der $T^{-3...4}$ -Abhängigkeit ergibt sich nach Aussagen der Autoren in speziellen Fällen eine T^{-2} -Proportionalität im mittleren Temperaturbereich. Leider existieren bisher in der Literatur keine ausreichenden Aussagen über das Verhalten von τ_φ im mittleren Temperaturbereich, so daß an dieser Stelle weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen notwendig sind.

Diskussion der EEW-Parameter \tilde{F} und $\bar{\lambda}$

Die Bestimmung von $\bar{\lambda}$ aus den experimentellen Ergebnissen ist nur sehr ungenau möglich. Wie bereits aus den Abb. 5.27 und 5.28 ersichtlich wurde, ist der Beitrag des Cooper-Kanals (CC) zum Magnetowiderstand so gering, daß er vernachlässigt werden kann. Lediglich in der Temperaturabhängigkeit liefert er einen nennenswerten Anteil. Da neben $\bar{\lambda}$ auch T_F als ein freier Anpaßparameter im CC vorkommt, ist eine eindeutige Bestimmung der Parameterwerte sehr schwierig. Zudem ist es nur für die 23. Meßsequenz möglich, über einen weiten Temperaturbereich eine Anpassung der Temperaturabhängigkeit durchzuführen. Für die Meßsequenzen 22 und 21 war es notwendig, den Temperaturbereich, der für die numerische Auswertung verwendet wurde, auf $T < 3\text{K}$ zu beschränken. Diese Einschränkung des Temperaturintervalls macht es fast unmöglich, Aussagen über $\bar{\lambda}$ und T_F zu treffen. Die Ungenauigkeit¹¹ in der Bestimmung für $\bar{\lambda}$ ergibt sich zu $\Delta\bar{\lambda} \pm 0,01$ und für die Fermi-Temperatur zu $\Delta T_F \pm 5000\text{K}$.

Da der Diffusionskanal (DC) sowohl im Magnetowiderstand als auch in der Temperaturabhängigkeit einen entscheidenden Beitrag liefert, ist die Bestimmung von \tilde{F} wesentlich genauer möglich als die von $\bar{\lambda}$ und T_F . Die Unsicherheit für \tilde{F} ergibt sich für die 22. und 23. Meßsequenz zu $\pm 10\%$ vom Absolutwert. Für den 21. Meßzyklus, bei dem $\tilde{F} \approx 0$ ist, ergibt sich $\Delta\tilde{F} = \pm 0,01$.

Die verwendete theoretische Gleichung für den DC gilt eigentlich nur für Materialien, die keine starken Spin-Bahn-Streuer enthalten (Kap. 2.3.2). Anpaßversuche, die mit $\tilde{F} = 0$ durchgeführt wurden, um die durch die Spin-Bahn-Streuung unterdrückte Interferenz zu berücksichtigen, lieferten nur eine sehr schlechte Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse durch die Theorie. Sahnoune [53] fand an mit Gold dotierten a-CaAl Legierungen, daß sich bereits für $\tau_{so} \approx 5 \cdot 10^{-13}\text{s}$ $\tilde{F} \approx 0$ ergibt, also

¹¹ Diese wurden ermittelt, indem der Parameter soweit variiert wurde, bis die Abstandskadratsumme um ca. 100% zugenommen hat. Die anderen Parameter wurden dabei nicht verändert. Diese Grenze wird im folgenden als Fehlergrenze verwendet.

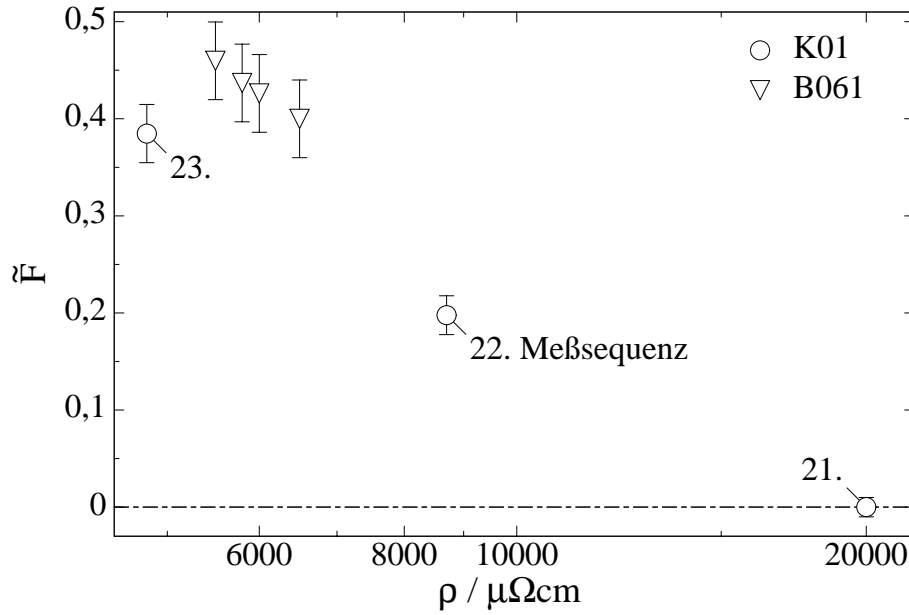


Abb. 5.35: Abhängigkeit des EEW-Parameters \tilde{F} von ρ . Die Daten der Proben K01 stammen aus dieser Arbeit, während die Daten für B061 bereits in [186] veröffentlicht wurden.

der Interferenzbeitrag fast vollständig unterdrückt ist. Für seine Messungen an Quasikristallen erhielt er aber trotz der kleinen Spin-Bahn-Streuzeit von $\tau_{so} \approx 7 \cdot 10^{-13}\text{s}$ Werte von $\tilde{F} = 0,1 - 1$. Ähnliche Ergebnisse für Quasikristalle wurden auch von anderen Arbeitsgruppen ermittelt [184, 185]. Der Zusammenhang zwischen τ_{so} und \tilde{F} ist theoretisch noch nicht vollständig verstanden und bedarf weiterer Untersuchungen.

In Abb. 5.35 ist \tilde{F} über den spezifischen Widerstand dargestellt. Um die Abnahme von \tilde{F} mit zunehmendem ρ zu verdeutlichen, sind ergänzend die Daten für die Probe B061 eingezeichnet. Diese Probe wurde analog zu K01 hergestellt, jedoch wurde nur innerhalb eines kleinen Bereiches der Wasserstoffgehalt variiert und Widerstandsmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse bereits in [186] veröffentlicht wurden. Die EEW-Parameter dieser Probe B061 sind in Tab. 5.5 dargestellt.

Beide Proben zeigen deutlich eine Abnahme von \tilde{F} mit abnehmender Wasserstoff-

Tab. 5.5: Parameter der EEW für die Probe B061.

Meßsequenz	$\rho / \mu\Omega\text{cm}$	\tilde{F}	$\bar{\lambda}$
a	5500	0,46	0,03
b	5800	0,44	0,03
c	6000	0,43	0,02
d	6500	0,40	0,02

konzentration bzw. mit zunehmendem ρ . Da sich bereits die 21. Meßsequenz der Probe K01 sehr dicht am MIT befindet, kann vermutet werden, daß bei $\tilde{F} \approx 0$ der Übergang vom Metall zum Isolator stattfindet.

Die Abnahme von \tilde{F} nahe dem MIT entsteht durch die schlechtere Abschirmung eines Störpotentials aufgrund der geringeren Anzahl von Elektronen. Die Abschirmwellenzahl χ (Gl. 2.31) strebt mit abnehmender Zustandsdichte $N(0)$ gegen Null [23]. Nach Gl. 2.34 ergibt sich:

$$F = \frac{\ln(1 + x^2)}{x^2} \quad (5.4)$$

mit $x = 2k_F/\chi$. Für kleine Werte von F gilt, daß $\tilde{F} \approx F$ ist (Gl. 2.29), weshalb auch \tilde{F} mit abnehmendem χ gegen Null strebt.

Nicht nur die Abschirmwellenzahl χ strebt bei Annäherung an den MIT gegen Null, sondern auch der Fermi-Wellenvektor k_F wird mit abnehmender Elektronenanzahl immer kleiner. Da jedoch $k_F \propto N(0)^{1/3}$, während $\chi \propto N(0)$ ist, strebt k_F/χ für $N(0) \rightarrow 0$ gegen unendlich und somit \tilde{F} gegen Null.

Die Gl. 5.4 ist die einfachste Annahme für die Wechselwirkungskonstante im DC. Wie die Messungen an supraleitenden stark gestörten Metallen am Institut jedoch zeigen [19, 20, 21], beeinflußt auch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung die Größe

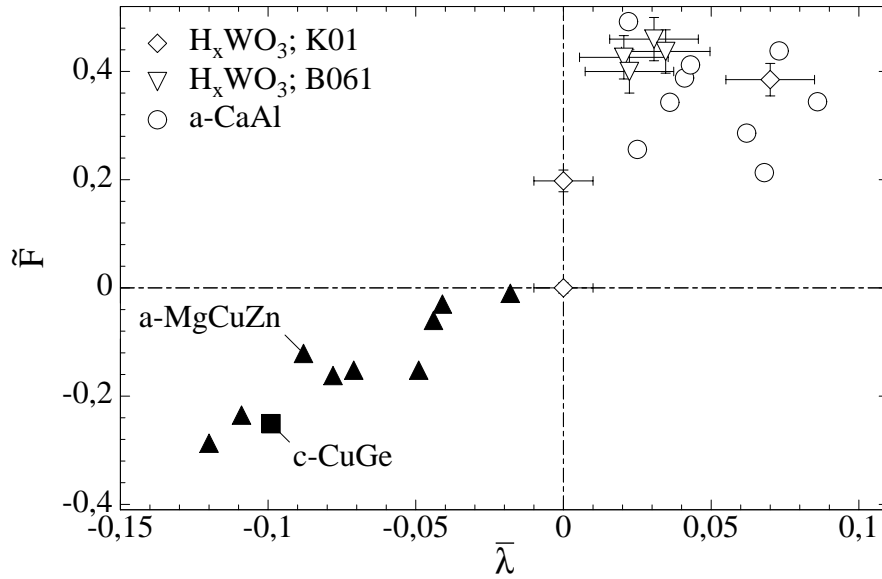


Abb. 5.36: Vergleich der Daten von \tilde{F} und $\bar{\lambda}$ aus dieser Arbeit mit denen von normalleitendem a-CaAl [20], supraleitendem a-MgCuZn [21] und ebenfalls supraleitendem c-CuGe [19].

von \tilde{F} . Dazu wurden in Abb. 5.36 die ermittelten Daten für die EEW zusammen mit den Daten einiger stark gestörter Metalle dargestellt.

Die für das H_xWO_3 erhaltenen Parameter sind vergleichbar mit denen des normalleitenden a-CaAl. Aus der Abb. 5.36 ist jedoch zu erkennen, daß auch die Elektronen-Phonon-Wechselwirkung, die in supraleitenden Materialien eine entscheidende Rolle spielt, zu Werten von $\tilde{F} \approx 0$ führen kann, ohne daß ein MIT vorliegt. Um diesen Sachverhalt klären zu können, sind weitere Untersuchungen experimenteller als auch theoretischer Art erforderlich.

Der effektive Landésche g -Faktor

Für die hier durchgeführten Anpassungen wurde ein effektiver Landéscher g -Faktor von $g_{eff} = 1,76$ verwendet. Dieser Wert wurde von Gérard et al. aus ESR-Messungen an H_xWO_3 -Filmen bestimmt und ist eindeutig mit der Injektion der Wasserstoff-

atomen verbunden [145].

Für freie Elektronen ist jedoch $g_{eff} = 2,0023$ [1]. Dieser Wert wird i. allg. auch zur numerischen Anpassung der Meßdaten an die Theorien der QC verwendet (z.B. [20, 21, 53]). Diese Annahme für g_{eff} ist auch bei einfachen Metallen, wie z.B. den Alkalimetallen, gerechtfertigt, da die Differenz zwischen dem experimentell ermittelten g_{eff} und dem Wert für freie Elektronen kleiner als 10^{-2} ist [187]. Für Halbleiter bzw. Halbmetalle können aber deutlich größere Abweichungen auftreten, so daß für z.B. Bi $g_{eff} \approx 240$ [188] und für InSb sogar ein negativer Wert von $g_{eff} \approx -50$ [189, 188] beobachtet wird. Solche deutlich vom Wert zwei abweichende g -Faktoren wurden auch zur Anpassung der QC an die experimentellen Ergebnisse verwendet [190, 189]. Lindqvist et al. [184] erhielten für verschiedene Legierungen Werte von $g_{eff} = 1 - 3$. Von Saito et al. [171, 191] wurden sogar deutlich größere Werte von $g_{eff} = 4,7 - 130$ angegeben. Eine Ursache für die Differenzen zwischen g_{eff} und dem Wert für freie Elektronen ist die Bandstruktur der Festkörper. Diese führt gerade bei Halbleitern zu den deutlichen Abweichungen. Darüber hinaus besitzt aber auch die Spin-Bahn-Kopplung einen Einfluß auf den g -Faktor, so daß bei schweren Elementen Abweichungen vom Wert für freie Elektronen beobachtet werden [192].

Um den Einfluß des g -Faktors auf die ermittelten Materialparameter zu bestimmen, wurde die 23. Meßsequenz mit unterschiedlichen g -Faktoren angepaßt. Neben einem g -Faktor von $g_{eff} = 2$ wurde auch ein freier g -Faktor als zusätzlicher Fitparameter zugelassen. In der Abb. 5.37 bzw. 5.38 sind die experimentellen Daten für den Magnetowiderstand und die Temperaturabhängigkeit des 23. Zyklus zusammen mit den Theoriekurven, die sich für den freien g -Faktor ergeben, dargestellt.

Im Vergleich zur Abb. 5.25 und 5.26 wird eine etwas bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ersichtlich. Trotzdem sind immer noch deutliche Abweichungen gerade für kleine Magnetfelder erkennbar. Eine perfekte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist auch mit einem freien g -

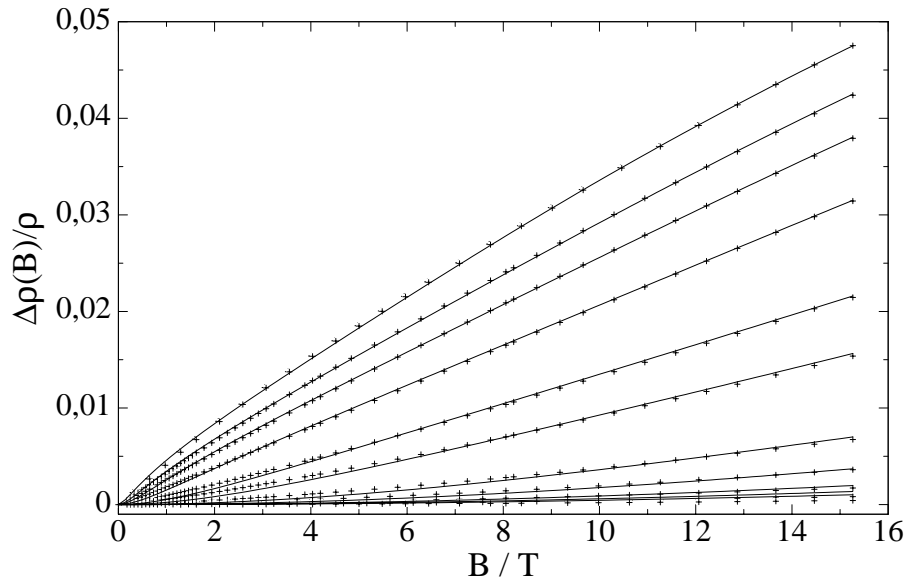


Abb. 5.37: Magnetowiderstand der 23. Meßsequenz bei verschiedenen Temperaturen von oben nach unten, $T = 1,8; 2,4; 3,0; 4,2; 7,1; 10,2; 20,5; 31,3; 50,1; 75,1$ und $100,1\text{K}$. Die durchgezogenen Linien geben Anpassungen mit den Theorien der QC wieder mit g_{eff} als freiem Fitparameter, der sich zu $g_{\text{eff}} \approx 1,2$ ergab.

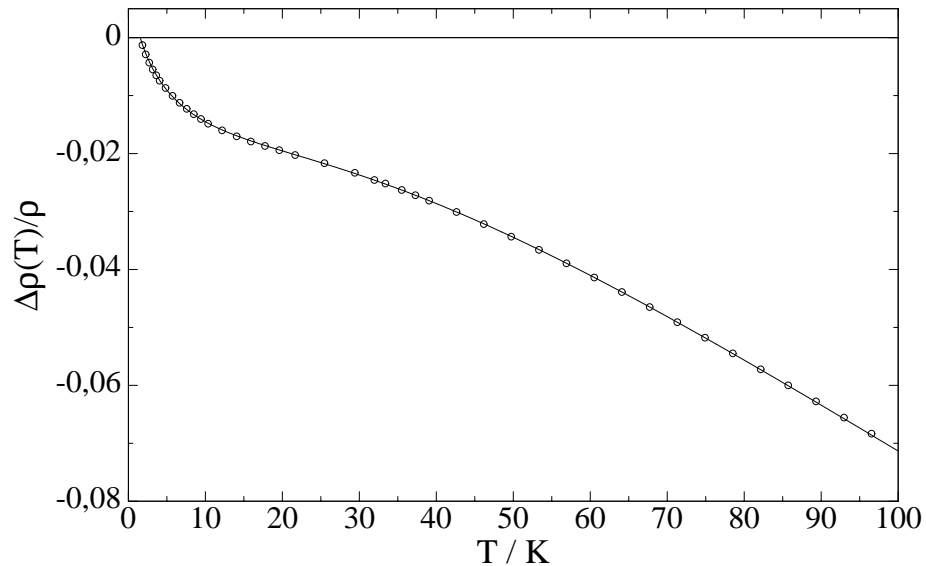


Abb. 5.38: Temperaturabhängigkeit der 23. Meßsequenz. Die durchgezogene Linie gibt die Anpassung mit den Theorien der QC wieder mit g_{eff} als freiem Fitparameter, der sich zu $g_{\text{eff}} \approx 1,2$ ergab.

Tab. 5.6: Vergleich der experimentell bestimmten Parameter für die 23. Meßsequenz mit verschiedenen g -Faktoren; $g_{eff} = 2$, $g_{eff} = 1,76$ und g_{eff} als zusätzlichem freiem Fitparameter, der sich zu $g_{eff} \approx 1,2$ ergab.

g_{eff}	$\rho / \mu\Omega\text{cm}$	$D / \text{m}^2/\text{s}$	\tilde{F}	$\bar{\lambda}$	T_F/K
2	4500	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,37	0,09	8000
1,76	4800	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,38	0,07	7000
1,2	6100	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,41	0,04	10000

Faktor nicht zu erreichen und die etwas bessere Anpaßqualität entsteht vermutlich nur durch die Hinzunahme eines weiteren Fitparameters. Aus den durchgeführten Experimenten ist nicht sicher zu entscheiden, ob der erhaltene Wert von $g_{eff} \approx 1,2$ dem g -Faktor für H_xWO_3 entspricht. Für $g_{eff} = 2$ wird die Anpassungsqualität etwas schlechter, verglichen mit der für $g_{eff} = 1,76$. Dieses läßt vermuten, daß im H_xWO_3 der g -Faktor tatsächlich kleiner als zwei ist.

In der Tab. 5.6 sind die aus den numerischen Anpassungen gewonnenen Parameter zusammengestellt. Es ist zu erkennen, daß bei einer Abnahme von g_{eff} der spezifische Widerstand ansteigt. Die erhaltenen Werte für ρ liegen jedoch alle innerhalb der Fehlergrenze für den aus der Geometrie ermittelten Wert von $\rho \approx 5200\mu\Omega\text{cm} \pm 15\%$. Die Zunahme der Diffusionskonstanten wie auch der Anstieg von \tilde{F} mit abnehmendem g_{eff} sind so gering, daß sie innerhalb der Bestimmungsgrenzen liegen. Da sich sowohl $\bar{\lambda}$ als auch T_F nur sehr ungenau bestimmen lassen (siehe Diskussion \tilde{F} und $\bar{\lambda}$), kann an dieser Stelle keine Aussage über einen möglichen Einfluß des g -Faktors auf diese Größen getroffen werden. Die hier nicht dargestellten Werte für $\tau_\varphi(T)$ weisen auch keine deutlichen Unterschiede für die verschiedenen g -Faktoren auf. Somit wird im wesentlichen nur der spezifische Widerstand durch einen veränderten g -Faktor beeinflußt.

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICHE

Die in dieser Arbeit durchgeführten resistiven Messungen zeigen, daß H_xWO_3 -Filme für die Untersuchung des Metall-Isolator-Überganges geeignet sind. Es konnte nachgewiesen werden, daß die mittels des photochromen Prozesses mit Wasserstoff dotierten Proben die geforderten Eigenschaften wie z.B. Homogenität und Langzeitstabilität aufweisen. Aufgrund der besonderen Eigenschaft dieses Materials, die H-Konzentration x jederzeit relativ leicht verändern zu können, war es mit dem hier verwendeten Meßaufbau möglich, mit nur *einer* Probe einen weiten Widerstandsreich von mehr als acht Größenordnungen zu untersuchen.

Auf der isolierenden Seite wurde die aus der Literatur bekannte [3, 102] Variable-Range-Hopping-Leitfähigkeit (VRH) nach Mott verifiziert. Darüber hinaus existierten keine Angaben über den Leitungsmechanismus des H_xWO_3 , so daß der in dieser Arbeit gefundene Übergang bei tieferen Temperaturen vom Mottschen-VRH zum ES-VRH für dieses Material neue Erkenntnisse über den Einfluß der Coulomb-Wechselwirkung liefert.

Zusammen mit der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes wurde auch erstmalig der Magnetowiderstand für H_xWO_3 -Filme vermessen. Über den positiven Anteil zum Magnetowiderstand konnte der Bohrsche Radius a_B bestimmt werden, dessen Wert von einigen Ångström sehr gut mit Literaturdaten übereinstimmt. Nicht vollständig geklärt werden konnte die Ursache für den Unterschied von ca. 50% bei den a_B -Werten, die aus dem Mottschen-VRH und dem ES-VRH ermittelt wur-

den. Ein möglicher Erklärungsansatz für diese Abweichung wird hier in den nur unzureichend bekannten numerischen Parametern der theoretischen Gleichungen gesehen. Hier bestehen Defizite in der Theorie. Im Mott-VRH sowie beim ES-VRH wurde mit Annäherung an den MIT ein Anstieg von a_B um circa eine Größenordnung beobachtet. Dieses entspricht den theoretischen Vorhersagen aufgrund der Änderung in der Dielektrizitätskonstanten. Neben dem positiven Magnetowiderstand wurde auch ein negativer Beitrag gefunden. Dieses in letzter Zeit sehr intensiv diskutierte Verhalten wurde im Rahmen eines Interferenzmodelles nach Nguyen et al. interpretiert [11, 12]. Durch die Berechnungen von Bleibaum et al. [13] war es möglich, auch aus dem negativen Beitrag den Bohrschen Radius a_B^n zu berechnen und mit dem aus dem positiven Anteil gewonnenen Werten a_B^p zu vergleichen. Um die Anpassungen durchführen zu können, mußte jedoch ein weiterer Fitparameter eingeführt werden, der sich nicht aus den theoretischen Gleichungen ergibt. Trotzdem weisen die aus der Messung eines Magnetowiderstandes bestimmten Werte für a_B^p und a_B^n nur eine Differenz von ca. 50% auf. Weitere Untersuchungen sind hier notwendig, um die Bedeutung des zusätzlichen Fitparameters zu klären.

Die erstmalig auf der metallischen Seite ermittelten experimentellen Daten wurden mit Hilfe der Quantenkorrekturen zur elektrischen Leitfähigkeit (QC) beschrieben. Die durchgeführten Anpassungen liefern eine gute Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Experiment, jedoch keine perfekte Korrespondenz, wie sie bei stark gestörten metallischen Legierungen beobachtet werden kann. Besonders für die niederohmigste 23. Meßsequenz des H_xWO_3 ist die Anpassungsqualität als sehr gut zu bezeichnen, so daß sogar die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes bis hin zu $T \approx 100\text{K}$ wiedergegeben werden kann. Mit steigendem Widerstand nimmt jedoch die Übereinstimmung mit der Theorie deutlich ab, da sich $k_F l$ dem Wert Eins nähert und somit der Gültigkeitsbereich der QC von $k_F l \gg 1$ unterschritten ist.

Die aus den Anpassungen erhaltenen Werte für die verschiedenen Parameter befin-

den sich jeweils in physikalisch sinnvollen Größenordnungen und sind mit den an den Quasikristallen gewonnenen Resultaten vergleichbar. Dieses ist um so erstaunlicher, als es sich bei den Quasikristallen um eine gänzlich andere Materialklasse handelt, die lediglich einen ähnlich großen spezifischen Widerstand wie das H_xWO_3 aufweist und i. allg. auch aus Elementen mit großer Ordnungszahl besteht.

Der Einfluß der Ordnungszahl des Wolframatoms auf die Spin-Bahn-Streuzeit konnte ebenfalls nachgewiesen werden, indem das schwerere Wolfram durch das leichtere Molybdän ersetzt wurde. Die beobachtete Zunahme der Spin-Orbit-Streuzeit τ_{so} steht in Übereinstimmung mit den theoretischen Aussagen und liefert damit einen weiteren Hinweis auf die berechtigte Interpretation der experimentellen Daten mit Hilfe der QC.

Die für das H_xWO_3 erhaltene Phasenkohärenzzeit τ_φ weist bei tiefen Temperaturen eine typische T^{-3} -Temperaturabhängigkeit auf, wie sie durch Elektron-Phonon-Streuung verursacht wird. Bei höheren Temperaturen dominiert dagegen das T^{-2} -Verhalten der Elektron-Elektron-Streuung. Für diese experimentell beobachtete Änderung in der Temperaturabhängigkeit von τ_φ , die nicht mit der Mathiessenschen Regel übereinstimmt, existiert bisher keine ausreichende theoretische Beschreibung.

Der theoretisch vorhergesagte Einfluß eines starken Spin-Bahn-Streuers auf die Elektron-Elektron-Wechselwirkung (EEW) konnte nicht bestätigt werden. Aufgrund der hohen Ordnungszahl des Wolframs wird eine Modifikation im Diffusionskanal (DC) vorhergesagt, wobei jedoch keine genauen Angaben über die Art der Berücksichtigung existieren. Die durchgeführten Anpaßversuche zeigen, daß sich die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und der Theorie für den unkorrigierten DC-Beitrag ergibt, so daß an dieser Stelle noch Defizite in der theoretischen Beschreibung der QC bestehen.

Die EEW-Parameter \tilde{F} und mit gewissen Einschränkungen auch $\bar{\lambda}$ konnten erstmals für das H_xWO_3 ermittelt werden. Beide streben ausgehend von positiven Werten mit Annäherung an den MIT gegen den Wert Null. Diese Abhängigkeit des EEW-

Parameters \tilde{F} von der Ladungsträgerkonzentration wurde mit den theoretischen Vorhersagen von Rosenbaum [22] beschrieben.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen am H_xWO_3 konnten zwar eindeutig einen MIT nachweisen, für eine genauere Untersuchung wären jedoch tiefere Temperaturen bis hinab in den mK-Bereich notwendig. Dazu müßte jedoch ein anderes Substrat als das hier verwendete alkalifreie Glas benutzt werden. Ferner müßte eine Methode entwickelt werden, die Dotierungskonzentration x genau zu bestimmen. Elektronen-Spin-Resonanz Messungen und/oder die Bestimmung der spezifischen Wärme könnten hierbei hilfreich sein. Der sich aus der Ermittlung der spezifischen Wärme ergebende Beitrag der Elektronen würde dann auch die Theorie-Anpassungen auf der metallischen Seite mit den QC vereinfachen.

ANHANG

A. LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN

a	Absorptionskoeffizient
A	optische Dichte
\vec{A}	Vektorpotential
a_B	Bohrscher Radius
B	Magnetfeld
c	Konstante
d	Schichtdicke
dim	Dimension
D	Diffusionskonstante
e	Elementarladung
E	Energie
EEW	Elektron-Elektron-Wechselwirkung
E_g	Bandlücke des ÜMO
E_{max}	Energie des Absorptionsmaximums
\tilde{F}	Wechselwirkungskonstante im Diffusionskanal
g	Leitwert
g_{eff}	Landéscher g-Faktor
IR	Infrarot
j	elektrischer Stromdichte
J	Strom

k_F	Fermi-Wellenvektor
k_B	Boltzmann Konstante
l	mittlere freie Weglänge
L	Kubuslänge in der Skalentheorie
m	magnetisches Moment
m^*	effektive Elektronenmasse
M	Ionenmasse
MIT	Metall-Isolator-Übergang
n	Konzentration
n^*	Brechungsindex
N	Zustandsdichte
p	Druck
\vec{p}	Impuls
P	Wahrscheinlichkeit
Q	Ladungsdichte
QC	Quantenkorrekturen zur elektrischen Leitfähigkeit
r	Abstand
\vec{r}	Ortsvektor
s	Konstante
T	Temperatur
T_0	charakteristische Temperatur für die Hopping-Leitung
ÜMO	Übergangsmetalloxid
UV	Ultraviolett
$\langle V \rangle$	Mittelwert des Streupotentials
V	Potential
W_h	Halbwertsbreite
WL	Schwache Lokalisierung
z	Maßzahl für den Sauerstoffdefizit der ÜMO
Z	Ordnungszahl

δ	Maß für die Stärke der Unordnung
η	Zahlenwert
ϵ	Dielektrizitätskonstante
γ	elektronischer Anteil zur spezifischen Wärme
\hbar	Planck-Konstante dividiert durch 2π
λ	Wellenlänge
λ_{ep}	Elektron-Phonon Kopplungskonstante
$\bar{\lambda}$	Wechselwirkungskonstante im Cooper-Kanal
μ	Coulomb Pseudopotential
μ_B	Bohrsche Magneton
ν	kritischer Exponent
ϕ	Phase
Φ	magnetischer Fluß
Ψ	Wellenfunktion
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand
ϱ	Dichte
ω	Kreisfrequenz
τ	Streuzeit
τ_φ	Phasenkohärenzzeit
τ_{so}	Spin-Bahn-Streuzeit
τ_s	magnetische Streuzeit
Θ_D	Debye Temperatur
ξ	Lokalisierungslänge
ζ	chemisches Potential

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [2] P. Drude, *Annalen der Physik* **3**, 369 (1900).
- [3] R.S. Crandall and B.W. Faughnan, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 232 (1977).
- [4] P.P. Edwards and C.N.R. Rao, *Metal-Insulator Transitions Revisited*, Taylor & Francis, 1995.
- [5] A.I. Gavrilyuk, V.G. Prokhvatilov and F.A. Chudnovskii, *Sov. Phys. Solid State* **24**, 558 (1982).
- [6] O.F. Schirmer, V. Wittwer, G. Baur and G. Brandt, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 749 (1977).
- [7] N.F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 1 (1968).
- [8] B.I. Shklovskii and A.L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, volume 45, Springer Series in Solid State Sciences, 1984.
- [9] M. Pollak and B. Shklovskii, *Hopping Transport in Solids*, volume 28 of *Modern problems in condensed matter sciences*, North Holland; Elsevier Science Publisher B.V., 1991.
- [10] H. Böttger and V.V. Bryksin, *Hopping Conduction in Solids*, VCH, 1985.
- [11] V.L. Nguyen, B.Z. Spivak and B.I. Shklovskii, *JETP Lett.* **41**, 43 (1985).

- [12] V.L. Nguyen, B.Z. Spivak and B.I. Shklovskii, Sov. Phys. JETP **62**, 1021 (1986).
- [13] O. Bleibaum, H. Böttger and V.V. Bryksin, Phys. Rev. B **54**, 5444 (1996).
- [14] P.A. Lee and T.V. Ramankrishnan, Rev. Mod. Phys. **57**, 287 (1985).
- [15] B.L. Al'tshuler and A.G. Aronov, Electron-Electron-Interactions In Disordered Conductors, in *Electron-Electron-Interactions In Disordered Systems*, edited by A.L. Efros and M.Pollak, Elsevier, 1985.
- [16] B.L. Al'tshuler, A.G. Aronov, M.E. Gershenson and Yu.V. Sharvin, Quantum effects in disordered metal films, in *Sov. Sci. Rev. A Phys. Vol. 9*, edited by I.M. Khalatnikov, Harwood Academic Publishers GmbH, 1987.
- [17] G. Bergmann, Phys. Rep. **107**, 1 (1984).
- [18] J.S. Dugdale, *The electrical properties of disordered metals*, Cambridge University Press, 1995.
- [19] P. Warnecke, Dissertation, Braunschweig, 1986.
- [20] E. Steep, Dissertation, Braunschweig, 1993.
- [21] K. Meiners-Hagen, Dissertation, Braunschweig, 1998.
- [22] T.F. Rosenbaum, K. Andres, G.A. Thomas and P.A. Lee, Phys. Rev. Lett. **46**, 568 (1981).
- [23] J.M. Ziman, *Prinzipien der Festkörpertheorie*, Verlag Harri Deutsch, 1992.
- [24] P.P. Edwards and C.N.R. Rao, *The Metallic and Nonmetallic State of Matter*, Taylor & Francis, 1985.
- [25] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor & Francis, 1990.
- [26] J. Kondo, Progr. Theo. Phys. **32**, 37 (1964).

- [27] J.H. Mooij, phys. stat. sol. (A) **17**, 521 (1973).
- [28] A.B. Pippard, *Magnetoresistance in Metals*, Cambridge studies in Low Temperature Physics, Cambridge University Press, 1989.
- [29] N.F. Mott, Phil. Mag. **6**, 287 (1961).
- [30] H. Wenzel, *Metall-Nichtmetall-Übergang*, page 14.1, 19 IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, 1988.
- [31] P.P. Edwards and M.J. Sienko, Phys. Rev. B **17**, 2575 (1978).
- [32] G.A. Thomas, J. Phys. Chem. **88**, 3749 (1983).
- [33] N.F. Mott, Phil. Mag. **35**, 111 (1977).
- [34] N.F. Mott, Proc. R. Soc. Lond. A **382**, 1 (1982).
- [35] P.W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
- [36] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag GmbH, München, 1989, 8. Auflage.
- [37] J.M. Ziman, *Models of Disorder*, Cambridge University Press, 1979.
- [38] J.T. Edwards and D.J. Thouless, J. Phys. C **5**, 807 (1972).
- [39] T.V. Elyutin, B. Hickey, G.J. Morgan and G.F. Weir, phys. stat. sol. (b) **124**, 279 (1984).
- [40] N.F. Mott, Adv. Phys. **16**, 49 (1967).
- [41] E. Abrahams, P.W. Anderson and T.V. Rahmakrishnan, Phil. Mag. B **42**, 827 (1980).
- [42] D.J. Thouless, Phys. Rep. **13**, 93 (1974).

- [43] E. Abrahams, P.W. Anderson, D.C. Licciardello and T.V. Rahmakrishnan, Phys. Rev. Lett. **42**, 673 (1979).
- [44] A. Schmid, Z. Phys. **271**, 251 (1974).
- [45] N.F. Mott, Phil. Mag. **26**, 1015 (1972).
- [46] N.F. Mott, M. Pepper, S. Pollitt, R.H. Wallis and C.J. Adkins, Proc. R. Soc. A **345**, 169 (1975).
- [47] A.F. Ioffe and A.R. Regel, Prog. Semiconductors **4**, 237 (1960).
- [48] B.L. Al'tshuler and A.G. Aronov, Sov. Phys. JETP **50**, 968 (1979).
- [49] W.L. McMillan, Phys. Rev. B **24**, 2739 (1981).
- [50] A. Kawabata, Sol. State Commun. **34**, 431 (1980).
- [51] A. Kawabata, Application of the Recent Theory of Anderson Localization to Doped Semiconductors, in *Anderson Localization*, edited by Y. Nagaoka and H. Fukuyama, Springer Series vol. 28, 1982.
- [52] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, chapter 11, New York, London, Sydney, 1966.
- [53] A. Sahnoune, thesis, McGill University Montreal, Quebec, 1992.
- [54] L.I. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw Hill, 1968.
- [55] H. Fukuyama and K. Hoshino, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2131 (1981).
- [56] D.Yu. Sharvin and Yu.V. Sharvin, Sov. Phys. JETP Lett. **34**, 272 (1981).
- [57] A. Kawabata, J. Phys. Soc. Jpn **50**, 628 (1980).
- [58] D.V. Baxter, R. Richter, M.L. Trudeau, R.W. Cochrane and J.O. Strom-Olsen, J. Phys. France **50**, 1673 (1989).

- [59] M.T. Beal-Monod and R.A. Weiner, Phys. Rev. **170**, 552 (1968).
- [60] B.L. Al'tshuler, A.G. Aronov, A.I. Larkin and D.E. Khmel'nitskii, Sov. Phys. JETP **54**, 411 (1981).
- [61] J.B. Bieri, A. Fert, G. Creuzet and J.C. Ousset, Sol. State Commun. **49**, 849 (1984).
- [62] G. Bergmann, Sol. State Commun. **42**, 815 (1982).
- [63] P. Lindqvist and Ö. Rapp, J. Phys. F **18**, 1978 (1988).
- [64] B.L. Al'tshuler and A.G. Aronov, Sol. State Commun. **36**, 115 (1979).
- [65] B.L. Al'tshuler, A.G. Aronov and P.A. Lee, Phys. Rev. Lett. **44**, 1288 (1980).
- [66] H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **48**, 2169 (1980).
- [67] H. Fukuyama, Interactions effects in the weakly localized regime of two- and three-dimensional disordered systems, in *Electron-Electron-Interactions In Disordered Systems*, edited by A.L. Efros and M.Pollak, Elsevier, 1985.
- [68] G. Bergmann, Phys. Rev. B **35**, 4205 (1987).
- [69] Y. Isawa and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 1415 (1984).
- [70] B.L. Al'tshuler and A.G. Aronov, Sol. State Commun. **46**, 429 (1983).
- [71] A.M. Finkel'shtein, Sov. Phys. JETP Lett. **57**, 97 (1983).
- [72] P. Morel and P.W. Anderson, Phys. Rev. **135**, 1263 (1961).
- [73] P.A. Lee and T.V. Ramankrishnan, Phys. Rev. B **26**, 4009 (1982).
- [74] B.L. Al'tshuler, A.G. Aronov and Y. Zuzin, Sol. State Commun. **34**, 1616 (1982).

-
- [75] B.L. Al'tshuler, A.A. Varlamov and M.Y. Reizer, Sov. Phys. JETP **57**, 1329 (1983).
- [76] H. Fukuyama, Prog. Theor. Suppl. **84**, 47 (1984).
- [77] W.L. McLean and T. Tsuzuki, Phys. Rev. B **29**, 503 (1984).
- [78] T.G. Castner, Hopping conduction in the critical regime approaching the metal-insulator transition, in *Hopping Transport in Solids*, edited by M. Pollak and B.I. Shklovskii, volume 28, chapter 1, North Holland; Elsevier Science Publisher B.V., 1991.
- [79] F. Gebhard, *The Mott Metal-Insulator Transition*, volume 137, Springer, 1997.
- [80] H. Fritzsche and M. Cuevas, Phys. Rev. **119**, 1238 (1960).
- [81] E.A. Davis and W.D. Compton, Phys. Rev. **140**, A2813 (1965).
- [82] A.L. Efros and B.I. Shklovskii, Coulomb Interaction In Disordered Systems With Localized Electronic States, in *Electron-Electron Interactions in Disordered Systems*, edited by A.L. Efros and M. Pollak, volume 10, chapter 5, North Holland; Elsevier Science Publisher B.V., 1985.
- [83] V. Ambegaokar, B.I. Halperin and J.S. Langer, Phys. Rev. B **4**, 2612 (1971).
- [84] M. Pollak, J. Non-Cryst. Solids **11**, 1 (1972).
- [85] C.H. Seager and G.E. Pike, Phys. Rev. B **10**, 1435 (1974).
- [86] F.D. Allen and C.J. Adkins, Phil. Mag. **26**, 1027 (1972).
- [87] N.V. Agrinskaya and V.I. Kozub, Sol. State Commun. **91**, 853 (1994).
- [88] A.L. Efros and B.I. Shklovskii, J. Phys. C **8**, L49 (1975).
- [89] W.N. Shafarman and T.G. Castner, Phys. Rev. B **33**, 3570 (1986).

- [90] H. Tokumoto, R. Mansfield, and M.J. Lea, Phil. Mag. B **46**, 93 (1982).
- [91] H. Fukuyama and K. Yoshida, J. Phys. Soc. Jpn. **46**, 102 (1979).
- [92] M.E. Raikh, Sol. State Commun. **75**, 935 (1990).
- [93] A. Kurobe and H. Kamimura, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 1904 (1982).
- [94] P.M. Kempf, Dissertation, Braunschweig, 1991.
- [95] Ya.B. Poyarkov, V.Ya. Kontarev, I.P. Krylov and Yu.V. Sharin, Sov. Phys.-JETP Lett. **44**, 373 (1986).
- [96] U. Sivan, O. Entin-Wohlman and Y. Imry, Phys. Rev. Lett. **60**, 1566 (1988).
- [97] O. Entin-Wohlman, Y. Imry and U. Sivan, Phys. Rev. B **40**, 8342 (1989).
- [98] W. Schirmacher, Phys. Rev. B **41**, 2461 (1989).
- [99] O. Bleibaum, Dissertation, Magdeburg, 1997.
- [100] O. Bleibaum, H. Böttger, V.V. Bryksin and F. Schulz, Phys. Rev. B **51**, 14020 (1995).
- [101] O. Bleibaum, H. Böttger and V.V. Bryksin, preprint , (1998).
- [102] C.G. Grandqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, 1995.
- [103] S. Tanisaki, J. Phys. Soc. Jap. **15**, 573 (1960).
- [104] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, volume III/17g, page 581, Springer, Berlin, Heidelberg, 1984.
- [105] W. Sahle and M. Nygren, J. Solid State Chem. **48**, 154 (1983).
- [106] P.G. Dickens and M.S. Whittingham, Quart. Rev. Chem. Soc. **22**, 30 (1968).

-
- [107] P.A. Ligthsey, D.A. Lilienfeld and D.F. Holcomb , Phys. Rev. B **14**, 4730 (1976).
- [108] A.K. Raychaudhuri, Advances in Physics **44**, 21 (1995).
- [109] G. Hollinger, P. Pertosa, J.P. Doumerc, F.J. Himpsel and B. Reihl, Phys. Rev. B **32**, 1987 (1985).
- [110] A.K. Raychaudhuri, Phys. Rev. B **44**, 8572 (1991).
- [111] A.K. Raychaudhuri, K.P. Rajeev, H. Srikanth and R. Mahendiran, Physica B **197**, 124 (1994).
- [112] H. Srikanth and A.K. Raychaudhuri, J. Phys.: Condens. Matter **5**, L551 (1993).
- [113] R.G. Edgell and M.D. Hill, Chem. Phys. Lett. **85**, 140 (1982).
- [114] M.D. Hill and R.G. Edgell, J. Phys. C **16**, 6205 (1983).
- [115] J.H. Davies and J.R. Franz, Phys. Rev. Lett. **57**, 475 (1986).
- [116] Th. Koslowskii and W. von Niessen, Phil. Mag. B **67**, 317 (1993).
- [117] H. Dücker, Th. Koslowski, W. von Niessen, M.A. Tusch and D.E. Logan, J. Non-Cryst. Solids **205-207**, 31 (1996).
- [118] A.I. Gavriluk, Photoinjection of Hydrogen in Solids Performed by the Hydrogen Injector, in *Solid State Ionics*, Conference *Solid State Ionics -10'* , Singapore 3-8 December, 1995.
- [119] G.M. Ramans, J.V. Gabrusenkos, A.R. Lusiš and A.A. Patmalnieks, J. Non-Cryst. Solids **90**, 637 (1987).
- [120] J. Berkowitz, W.A. Chupka and M.G. Inghram, J. Chem. Phys. **27**, 85 (1957).
- [121] T.C. Arnoldussen, J. Electrochem. Soc. **128**, 117 (1981).

- [122] T. Nanba and I. Yasui, J. Solid State Chem. **83**, 304 (1989).
- [123] H. Wagner and W. Beyer, Sol. State Commun. **48**, 585 (1983).
- [124] H. Morita, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 744 (1985).
- [125] W. Wagner, F. Rauch, C. Ottermann and K. Bange, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **50**, 27 (1990).
- [126] W. Wagner, F. Rauch, C. Ottermann and K. Bange, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **68**, 262 (1992).
- [127] K. Bange et al., *Stabilisierung von oxidischen dünnen Schichten*, BMFT Report, 1991.
- [128] K. Miyake, H. Kaneko, M. Sano and N. Suedomi, J. Appl. Phys. **55**, 2747 (1984).
- [129] B.W. Faughnan, R.S. Crandall and M.A. Lampert, RCA Rev. **36**, 177 (1975).
- [130] S.K. Deb, Phil. Mag. **27**, 801 (1973).
- [131] T. Kubo, Y. Nishikitani, N. Kuroda and M. Matsuno, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 5361 (1996).
- [132] S. Swada and G.C. Danielson, Phys. Rev. **113**, 1008 (1959).
- [133] Bergmann Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik Band III Optik*, Walter de Gruyter, 1987, 8. Auflage.
- [134] S. Yamada, Y. Hiruta, N. Suzuki, K. Urabe, M. Kitao and K. Troyoda, Japan. J. Appl. Suppl. **24-3**, 142 (1985).
- [135] V.I. Kukuyev, E.A. Tutov, E.P. Domashevskaya, M.I. Yanovskaya, I.E. Obvintseva and Yu.N. Venevtsev, Sov. Phys. Techn. Phys. **32**, 1176 (1987).

-
- [136] D.L. Dexter, Phys. Rev. **101**, 48 (1956).
- [137] A.I. Gavriluk, Tech. Phys. Lett. **19**, 720 (1993).
- [138] P.D. Cikmach, J.J. Kleperis, A.R. Lasis and G.M. Ramans, phys. stat. sol. A **90**, K1 (1985).
- [139] A.I. Gavriluk, T.G. Lanskaya and F.A. Chudnovskii, Sov. Phys. Techn. Phys. **32**, 965 (1987).
- [140] A. Temmink, O. Anderson, K. Bange, H. Hantsche and X. Yu, Thin Solid Films **192**, 211 (1990).
- [141] J.J. Kleperis, P.D. Cikmach and A.R. Lasis, phys. stat. sol. A **83**, 1984 (1984).
- [142] U. Krause, Diplomarbeit, Braunschweig, 1993.
- [143] V. Wittwer, O.F. Schirmer and P. Schlotter, Sol. State Commun. **25**, 977 (1978).
- [144] S. Benci, M. Manfredi and G.C. Salvitati, Sol. State Commun. **33**, 107 (1980).
- [145] P.A. Gérard, A. Deneuve and R. Courths, Thin Solid Films **71**, 221 (1980).
- [146] C. Bechinger, S. Ferrere, A. Zaban, J. Sprague and B.A. Gregg, Nature **383**, 608 (1996).
- [147] R.J. Colton, A.M. Guzman and J.W. Rabalais, J. Appl. Phys. **49**, 409 (1978).
- [148] A.I. Gavriluk, T.G. Lanskaya, A.A. Mansurov and F.A. Chudnovskii, Sov. Phys. Solid State **26**, 117 (1984).
- [149] A.I. Gavriluk, Direct Photoinjection of Hydrogen in Transition Metal Oxides, in *Solid State Ionics*, Conference *Solid State Ionics -10'*, Singapore 3-8 December, 1995.

- [150] A.I. Gavriluk, G.M. Gusinskii, A.A. Mansurov, L.A. Rassadin and F.A. Chudnovskii, Sov. Phys. Solid State **28**, 1147 (1986).
- [151] K. Kuboyama, K. Hara, K. Matsushige and S. Kai, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **36**, L443 (1997).
- [152] C.S. Bechinger, Dissertation, Konstanz, 1993.
- [153] C. Bechinger, G. Oefinger, S. Herminghaus and P. Leiderer, J. Appl. Phys. **74**, 4527 (1993).
- [154] A.I. Gavriluk, G.M. Gusinskii and T.G. Lanskaya, Tech. Phys. Lett. **20**, 295 (1994).
- [155] K. Kappe, Diplomarbeit, Braunschweig, 1997.
- [156] K. Sievers, Diplomarbeit, Braunschweig, 1992.
- [157] U. Tritthart, Diplomarbeit, Braunschweig, 1993.
- [158] L.J. van der Pauw, Philips Res. Repts **13**, 1 (1958).
- [159] D.W. Koon and C.J. Knickerbocker, Rev. Sci. Instrum. **63**, 207 (1992).
- [160] N. Giordano and M.A. Pennington, Phys. Rev. B **47**, 9693 (1993).
- [161] A.I. Gavriluk, private Mitteilung.
- [162] R. Mansfield, Hopping conduction in III-V compounds, in *Hopping Transport in Solids*, edited by M. Pollak and B.I. Shklovskii, volume 28, chapter 9, North Holland; Elsevier Science Publisher B.V., 1991.
- [163] E. Iguchi, E. Salje and R.J. Tilley, J. Solid State Chem. **38**, 342 (1981).
- [164] M.J. Sienko and T. B. N. Truong, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3939 (1961).
- [165] N.V. Agrinskaya, V.I. Kozub, R. Rentzsch, M.J. Lea and P. Fozooni, JETP **84**, 814 (1997).

-
- [166] K. Arushanov, K.G. Lisunov, U. Malang, Ch. Kloe and E. Buchner, Phys. Rev. B **56**, 1005 (1997).
- [167] K.G. Lisunov, E.K. Arushanov, Ch. Kloe, U. Malang and E. Bucher, phys. stat. sol. B **195**, 227 (1996).
- [168] R. Rosenbaum, Phys. Rev. B **44**, 3599 (1991).
- [169] C. Janot, *Quasicrystals*, Oxford University Press, 1994.
- [170] M. Ahlgren, M. Rodmar, Th. Klein and Ö. Rapp, Phys. Rev. B **51**, 787 (1995).
- [171] K. Saito, S. Matsuo, H. Nakano, T. Ishimasa and M. Mori, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 1940 (1994).
- [172] U. Tritthart und W. Gey, Schwache Lokalisierung und Elektron-Elektron Wechselwirkung in amorphen H_xWO_3 -Filmen, in *HMFA Bericht*, 1996.
- [173] P. Mohanty and R.A. Webb, Phys. Rev. B **55**, R13452 (1997).
- [174] D.S. Golubev and A.D. Zaikin, Phys. Rev. Lett. **81**, 1074 (1998).
- [175] Bergmann Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik Band IV Teil 1 Aufbau der Materie*, Walter de Gruyter, 1980, 2. Auflage.
- [176] I.L. Aleiner, B.L. Al'tshuler and M.E. Gershenson, cond-mat/9808053 .
- [177] E. Steep, W. Gey, C. Lerner and M. Beiß, Z. Phys. B **92**, 461 (1993).
- [178] S. Weyhe, Dissertation, Braunschweig, 1987.
- [179] M. Beiß, Diplomarbeit, Braunschweig, 1993.
- [180] J.B. Bieri, A. Fert, G. Creuzet and J.C. Ousset, J. Phys. F: Met. Phys. **16**, 2099 (1986).
- [181] J.J. Lin and C.Y. Wu, Europhys. Lett. **29**, 141 (1995).

- [182] R. Haberkern, G. Fritsche and J. Schilling, Z. Phys. B **92**, 383 (1993).
- [183] J. Rammer and A. Schmid, Phys. Rev. B **34**, 1352 (1986).
- [184] P. Lindqvist, P. Lanco, C. Berger, A.G.M. Jansen and F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev. B **51**, 4796 (1995).
- [185] N.P. Lalla, R.S. Tiwari, O.N. Srivastava, B. Schnell and G. Thummes, Z. Phys. B **99**, 43 (1995).
- [186] U. Tritthart, A. Gavriluk and W. Gey, Czech. J. Phys. **46**, 2495 (1996).
- [187] J. Winter, *Magnetic Resonance in Metals*, Oxford University Press, 1971.
- [188] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, volume II/9, page 200, Springer, Berlin, Heidelberg.
- [189] S. Morita, N. Mikoshiba, Y. Koike, T. Fukase and S. Ishida, J. Phys. Soc. Japan **53**, 324 (1984).
- [190] A.P. Long and M. Pepper, J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 3391 (1984).
- [191] S. Matsuo, H. Nakano, K. Saito, M. Mori and T. Ishimasa, Solid State Commun. **86**, 707 (1993).
- [192] P.P. Edwards and C.N.R. Rao, *Handbuch der Physik Band XVIII/1 Magnetismus*, Springer Verlag, 1968.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	Wellenfunktion eines ausgedehnten und eines lokalisierten Zustandes .	21
2.2	MIT nach Mott am Beispiel des SiP.	22
2.3	Doppellogarithmische Auftragung von a_B über n_c für verschiedene Materialien.	23
2.4	Kronig-Penney Modell.	24
2.5	Entwicklung lokalisierter Zustände mit steigender Unordnung.	25
2.6	Verlauf der Skalierungsfunktion $\beta[g]$ vs die einheitenlose Leitfähigkeit g für verschiedene Dimensionen.	28
2.7	Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Dotierungskonzentration für SiP in der Nähe des MIT.	30
2.8	Veranschaulichung der WL als Interferenzeffekt.	35
2.9	Einfluß der Spin-Bahn-Streuzeit τ_{so} auf die WL.	39
2.10	Einfluß der Spin-Bahn-Streuzeit τ_{so} auf den Magnetowiderstand der WL.	43
2.11	Einfluß der Zeeman-Aufspaltung in Abhängigkeit von der Spin-Bahn-Streuzeit.	45
2.12	Modellvorstellung für die erhöhte Elektron-Elektron Wechselwirkung.	47
2.13	Magnetowiderstand der EEW.	54

2.14	Temperaturabhängigkeit der EEW.	55
2.15	Elektronen-Übergang im Hopping-Modell zwischen zwei Zuständen. .	57
2.16	Modell zur Erklärung des negativen Magnetowiderstandes im Hopping-Fall.	65
2.17	Negative Magnetoleitfähigkeit nach Gl. 2.68.	68
3.1	Die ideale kubische Kristallstruktur des WO_3	70
3.2	Radiale Verteilungsfunktion von sublimiertem WO_3	72
3.3	Strukturmodell von W_3O_9 , dem Hauptbestandteil der Gasphase. . . .	73
3.4	Hexagonales Strukturmodell für WO_3 Filme.	74
3.5	Absorptionszunahme mit steigender H-Konzentration für einen qua- siamorphen Film.	76
3.6	Einfluß der Substrattemperatur auf das Absorptionsmaximum.	78
3.7	Verhältnis der W^{+5} -Zustände zur Gesamtzahl der Wolframatome W_{tot} in Abhängigkeit von der eingebrachten H-Konzentration.	79
3.8	Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit σ	81
3.9	Schematischer Aufbau einer elektrochromen Zelle	83
3.10	Schematischer Ablauf des photochromen Färbungsprozesses.	85
4.1	Probengeometrie der resistiv Untersuchten ÜMO-Filme.	93
4.2	Probenträger für die resistiven Untersuchungen.	94
4.3	Blockdiagramm des experimentellen Aufbaus - resistive Messungen. .	96
4.4	Zeitlicher Strom- bzw. Spannungsverlauf der verwendeten Wider- standsmeßbrücke.	99

5.1	Temperaturabhängigkeit des Widerstandes als Beispiel für eine gute Langzeitstabilität.	105
5.2	Magnetowiderstand von H_xWO_3 für die Konfigurationen Probenoberfläche parallel bzw. senkrecht zum Magnetfeld.	106
5.3	Magnetowiderstand von H_xWO_3 und D_xWO_3 bei $T = 4,2K$	108
5.4	Wellenlängenabhängigkeit der Transmission für die ungefärbte Probe K015.	111
5.5	Mott-VRH Auftragung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von quasiamorphem H_xWO_3 nach Gl. 2.50.	112
5.6	Bestimmung des MIT.	114
5.7	Energieabhängiger Absorptionskoeffizient a für die Meßsequenzen 1 bis 9.	115
5.8	ES-VRH Auftragung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von quasiamorphem H_xWO_3 nach Gl. 2.52.	118
5.9	Einfluß der Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors auf die Mottsche VRH Leitfähigkeit.	119
5.10	Einfluß der Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors auf die ES-VRH Leitfähigkeit.	119
5.11	Thermische Aktivierungsenergie E_2 und E_3 vs. T_0^{Mott}	122
5.12	Magnetowiderstand der ersten Meßsequenz.	124
5.13	Magnetowiderstand der vierten Meßsequenz.	124
5.14	Magnetowiderstand der siebten Meßsequenz.	125
5.15	Magnetowiderstand der 11. Meßsequenz.	125
5.16	Magnetowiderstand der 14. Meßsequenz.	126

5.17 Magnetowiderstand der 18. Meßsequenz.	126
5.18 Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit des Bohrschen Radius a_B für das Mott-VRH.	127
5.19 Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit des Bohrschen Radius a_B für das ES-VRH.	129
5.20 Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit des aus dem positiven Ma- gnetowiderstand berechneten Bohrschen Radius a_B^p für das Mottsche- VRH nach Bleibaum et al.	131
5.21 Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit des aus dem negativen Ma- gnetowiderstand berechneten Bohrschen Radius a_B^n für das Mott- VRH nach Bleibaum et al.	132
5.22 Magnetowiderstand der 19. Meßsequenz bei verschiedenen Tempera- turen.	134
5.23 Magnetowiderstand der 20. Meßsequenz bei verschiedenen Tempera- turen.	135
5.24 Variation des Exponenten c mit der Temperatur für die 19. und 20. Meßsequenz.	136
5.25 Magnetowiderstand der 23. Meßsequenz bei verschiedenen Tempera- turen.	139
5.26 Temperaturabhängigkeit der 23. Meßsequenz.	139
5.27 Separation der Beiträge der QC zum Magnetowiderstand für die 23. Meßsequenz.	141
5.28 Separation der Beiträge der QC zur Temperaturabhängigkeit für die 23. Meßsequenz.	141
5.29 Magnetowiderstand der 22. Meßsequenz bei verschiedenen Tempera- turen.	143

5.30	Temperaturabhängigkeit der 22. Meßsequenz.	143
5.31	Magnetowiderstand der 21. Meßsequenz bei verschiedenen Tempera- turen.	144
5.32	Temperaturabhängigkeit der 21. Meßsequenz.	144
5.33	Magnetowiderstand für H_xMoO_3 bei verschiedenen Temperaturen. . .	148
5.34	Temperaturabhängigkeit der Phasenkohärenzzeit τ_φ	149
5.35	Abhängigkeit des EEW-Parameters \tilde{F} von ρ	153
5.36	Vergleich der Parameter \tilde{F} und $\bar{\lambda}$ mit Literaturdaten.	155
5.37	Magnetowiderstand der 23. Meßsequenz bei verschiedenen Tempera- turen angepaßt mit einem freien g -Faktor.	157
5.38	Temperaturabhängigkeit der 23. Meßsequenz angepaßt mit einem frei- en g -Faktor.	157

TABELLENVERZEICHNIS

2.1	Mögliche Spinkombinationen der Partialwellen mit dem magnetischen Moment m	37
5.1	Bestimmung der Wasserstoffkonzentration x aus der Abb. 5.7 mit Hilfe der Smakula-Formel.	116
5.2	Werte für T_0 für verschiedene Temperaturabhängigkeiten des Vorfaktors.	121
5.3	Experimentell ermittelte Werte für die QC-Parameter.	145
5.4	Berechneter Elektronenanteil zur spezifischen Wärme.	147
5.5	Parameter der EEW für die Probe B061.	154
5.6	Vergleich der experimentell bestimmten Parameter für die 23. Meßfrequenz mit verschiedenen g-Faktoren.	158